

Photolyse von Dialkylsulfoxiden in flüssiger Phase

Friedrich Steffen

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PHOTOLYSE VON DIALKYLSULFOXIDEN IN FLÜSSIGER PHASE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von

Friedrich Steffen

aus Marienbad/Böhmen

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 1. 1978

Meinen lieben Eltern

Die Versuche zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1971 bis Dezember 1976 auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Klaus GOLLNICK

am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer möchte ich herzlich danken für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für die vielen Anregungen und Diskussionen und für die Hilfe bei der theoretischen Interpretation.

Herrn Dr. G. SCHOMBURG sowie Herrn H. HUSMANN und Herrn G. KÖTTER, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr danke ich für die Unterstützung bei der Bewältigung der gaschromatographischen Probleme.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren N. FRENZEL, Th. LEHMANN, H. PAUR und J. SCHELBLE, die mir im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums bei der präparativen Arbeit und bei der Forschung zur Seite standen.

Herrn H. HUBER und seinen Mitarbeitern danke ich für die Ausführung vieler physikalischer Messungen und für die Unterstützung bei meinen Untersuchungen.

Besonders herzlich danke ich Frl. K. BAUMANN für die Ausführung der Zeichnungen dieser Arbeit.

Inhalt

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Zusammenfassung der bisher erarbeiteten Ergebnisse bei Sulfoxidbelichtungen	1
1.2 Problemstellung	3
2 Theoretischer Teil	5
2.1 Dialkylsulfoxide im Grundzustand	5
2.1.1 Der Bau des Sulfoxidmoleküls und die Natur der SO-Bindung	5
2.1.2 Die Bildung von Assoziaten bei Sulfoxiden	7
2.2 Die Natur des angeregten Zustands bei Dialkylsulfoxiden	9
2.2.1 Die Ultraviolettpektren	9
2.2.2 Abschätzung der Singulettenergien	13
2.2.3 Zur Multiplizität des chemisch reaktiven angeregten Zustands	15
2.2.3.1 Ergebnisse und Interpretationen vorhergehender Arbeiten	15
2.2.3.2 Vergleichende Diskussion	16
2.2.3.3 Eigene Ergebnisse	19
2.3 Die Photoreaktionen der Dialkylsulfoxide	20
2.3.1 Prinzipielle Möglichkeiten der Reaktion	20
2.3.1.1 Bindungsenergien	21
2.3.1.2 Massenspektren	22
2.3.2 Belichtungsprodukte bei direkter Photolyse	29
2.3.2.1 Belichtungsbedingungen	29
2.3.2.2 Qualitative Analyse	30
2.3.2.3 Quantenausbeuten der Photolyseprodukte	32
2.3.2.4 Diskussion der Quantenausbeuten	38
2.4 Mechanistische Untersuchungen	40
2.4.1 Mechanismen für die Primärschritte bei DIPSO-Belichtungen	40
2.4.1.1 Meßergebnisse	40
2.4.1.2 Aufstellung der Mechanismen	45
2.4.1.3 Formulierung der Gleichungen zu Fall 2	51
2.4.1.4 Berechnungen zu Fall 2	53
2.4.1.5 Formulierung der Gleichungen zu Fall 3	57

	Seite
2.4.1.6 Berechnungen zu Fall 3	60
2.4.1.7 Diskussion der Mechanismen	61
2.4.1.8 Ausschluß weiterer Mechanismen	62
2.4.1.9 Ausblick auf andere Sulfoxide	66
2.4.2 Sekundärprozesse bei DIPSO-Belichtungen	66
2.4.2.1 Reaktionsschema	68
2.4.2.2 Die Prozesse (46) bis (52)	71
2.4.2.3 Bildung und Zersetzung des Propansulfensäure-(2)-isopropylesters (PSIPE). Der erste Weg zum Aceton (Prozesse (53) bis (57))	76
2.4.2.4 Wasserstoffabstraktion durch Isopropylradikale, der zweite Weg zum Aceton (Prozesse (58) bis (60))	78
2.4.2.5 Die Reaktionen des Sulfinylradikals und Folgereaktionen (Prozesse (61) bis (66))	81
2.4.2.6 Reaktionen der Propansulfensäure-(2) und des Propan-thiolsulfinsäure-(2)- isopropylesters	82
2.4.2.7 Erweiterung des Reaktionsschemas auf andere Sulfoxide	82
2.4.3 Sensibilisierte Photolysen	84
2.4.3.1 Auswahl der Sensibilisatoren	85
2.4.3.2 Photolysebedingungen und -produkte	85
2.4.3.3 Mechanismus und Kinetik der sensibilisierten Photolyse von DIPSO	86
2.4.4 Fluoreszenzlösungen	94
2.4.4.1 Löschung der Fluoreszenz des Benzols und Bestimmung der Singulett- energien der Dialkylsulfoxide	94
2.4.4.2 Löschung der Fluoreszenz von Durol und Naphthalin	100
2.4.5 Belichtungen und UV-Spektren unter Sauerstoffatmosphäre	103
2.5 Vergleich von Alkyl- und Alkenyl-phenylsulfoxiden mit Dialkylsulfoxiden	107
2.5.1 Isopropyl-phenylsulfoxid	107
2.5.2 Alkenyl- und Cyclopropyl-phenylsulfoxide	111
3 Zusammenfassung	113
4 Experimenteller Teil	115
4.1 Darstellung oder Herkunft der benötigten Chemikalien	115
4.1.1 Sulfide	115
4.1.2 Sulfoxide	115

	Seite
4.1.3 Analytische Vergleichssubstanzen	117
4.1.4 Sonstige Chemikalien und Lösungsmittel	118
4.2 Physikalische Methoden	121
4.3 Arbeitsmethoden bei Belichtungen	123
4.3.1 Vorbereitung der Proben	123
4.3.2 Durchführung der Belichtungen	125
4.3.3 Aufarbeitung der belichteten Proben	126
4.3.3.1 Gasanalytik	126
4.3.3.2 Analytik der weiteren Belichtungsprodukte	129
4.3.3.3 Fehlerbetrachtungen zu den quantitativen gaschromatographischen Untersuchungen	132
4.4 Aktinometrie	134
4.5 Berechnungen zur Totalabsorption bei Rundküvetten	136
Literatur	141

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle	
2.1 Bindungswinkel und SO-Bindungslängen in verschiedenen Sulfoxiden	5
2.2 Bindungsordnungen und Dipolmomente einiger Dialkylsulfoxide	6
2.3 Ultravioletspektren von Dialkylsulfoxiden in Acetonitril und Methanol	10
2.4 Endabsorptionen und Singulettenergien einiger Alkylsulfoxide	15
2.5 Quantenausbeuten bei Belichtung von DIPSO mit Triplettensensibilisatoren	20
2.6 Belichtungsprodukte bei direkter Belichtung verschiedener Dialkylsulfoxide mit 254 nm	31
2.7 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse einmolarer Lösungen von DIPSO in Acetonitril	34
2.8 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse 0,065 molarer Lösungen von DTBSO in Acetonitril	37
2.9 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse von Lösungen der Alkylsulfoxide in Acetonitril	39
2.10 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseproduktmengen	41
2.11 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Photolyseproduktmengen Bestimmung von δ	55
2.12 Konzentrationsabhängigkeit des Alken/Alkanverhältnisses bei verschiedenen Sulfoxiden	67
2.13 Vergleich der Belichtungen von DIPSO und PSIPe bei 254 nm in Acetonitril	77
2.14 Wasserstoffabstraktion von Sulfoxiden durch Alkylradikale	79
2.15 Benzol-sensibilisierte Photolyse von DIPSO in Acetonitril	89
2.16 Durol-sensibilisierte Photolyse von DIPSO in Acetonitril	91
2.17 DIPSO sensibilisierte Photolysen Berechnung von k_{ET} aus dem Ordinatenabschnitt B und der Steigung M der Regressionsgeraden nach Gleichung (106)	93
2.18 Fluoreszenzlöschung von Benzol durch Dialkylsulfoxide, Energieübertragungskonstanten und Singulettenergien der Sulfoxide	99
2.19 Fluoreszenzlöschung von Durol und Naphthalin durch DIPSO und DTBSO Energieübertragungskonstanten bei 25°C	102

	Seite
2.20 Radikalabfangversuche mit Sauerstoff	105
2.21 UV-Spektren von Cyclopropyl-, Allyl- und cis-trans-Propenyl-phenylsulfoxid	111

Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Seite
2.1 UV-Spektren von DESO, DIPSO und DTBSO in Acetonitril	11
2.2 UV-Spektren von DESO, DIPSO und DTBSO in Methanol	12
2.3 Endabsorption von DIPSO in Acetonitril	14
2.4 bis 2.9 Massenspektren von EMSO, IPMSO, TBMSO, DESO, DIPSO und DTBSO	23- 25
2.10 bis 2.12 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Produktbildung	32- 33
2.13 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses	35
2.14 und 2.15 DTBSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Produktbildung	35- 36
2.16 DTBSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit des Isobuten/Isobutan-Verhältnisses	37
2.17 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Propenquantenausbeute	42
2.18 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten	43
2.19 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm Konzentrationsabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses	44
2.20 und 2.21 DIPSO Benzol-sensibilisierte Belichtungen Propan und Propen	90
2.22 und 2.23 DIPSO Durol-sensibilisierte Belichtungen Propan und Propen	92
2.24 bis 2.31 Fluoreszenzlöschung von Benzol mit EMSO, IPMSO, TBMSO, IAMSO, DMSO, DESO, DIPSO und DTBSO	95- 98
2.32 bis 2.35 Fluoreszenzlöschung von Durol und Naphthalin mit DIPSO und DTBSO	100- 102
2.36 UV TBMSO unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre	106
2.37 UV-Spektrum von IPPSO in Acetonitril und Methanol	107
2.38 Endabsorption von IPPSO in Acetonitril	108
2.39 IPPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Photolyseprodukte	109
2.40 IPPSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses	110

Abbildung		Seite
4.1	Massenspektrum von Propansulfensäure-(2)-isopropylester	120
4.2	Photolyseapparatur ohne Kühlung	124
4.3	Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger	125
4.4	Vakuumapparatur zur Gasmessung	126
4.5	Zur Totalabsorption bei zylindrischen Küvetten	137

1 Einleitung

Mit der zunehmenden Bedeutung der Sulfoxide als Synthesereagenzien (Lit. 1,2,3,4,5,85,86) und als Lösungsmittel (Lit. 6) gewann das thermische und photochemische Verhalten von Verbindungen dieser Klasse an Interesse. Das Schwergewicht der Forschung lag zunächst bei thermischen Untersuchungen (Lit. 7a,8,9), erst seit den letzten Jahren wächst die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit Photolysen von Sulfoxiden befassen. Hier wiederum überwiegt die Zahl der Arbeiten, die sich mit Alkyl-aryl- oder cyclischen Sulfoxiden beschäftigen (Lit. 10,11-17), während die Literatur über niedere Alkylsulfoxide relativ spärlich ist (Lit. 7b,18-22).

1.1 Zusammenfassung der bisher erarbeiteten Ergebnisse bei Sulfoxidbelichtungen

Soweit bekannt, sind fast allen Sulfoxiden die geringen Quantenausbeuten gemein, mit denen photolytische Zersetzungsprodukte gebildet werden, sie haben etwa die Größenordnung $\leq 0,2$ (Lit. 11,21). Ausnahmen bilden die Sulfoxide, bei denen die entstehenden Radikale mesomeriestabilisiert sind (Lit. 10).

Diese kleinen Ausbeuten weisen darauf hin, daß die angeregte Sulfoxidmolekel ihre Energie weitgehend durch strahlungslose Desaktivierung verliert.

Ein Weg der Energieabgabe ist die Isomerisierung der pyramidalen, bei Raumtemperatur konfigurationsstabilen Sulfinylgruppe (Lit. 10), die auf zwei Wegen erfolgen kann:

1) pyramidale Inversion

(bei Diaryl-, Alkyl-aryl- und cyclischen Sulfoxiden, Lit. 10,11),

2) reversible Spaltung einer C-S-Bindung

(bei Dibenzyl- und ähnlichen Sulfoxiden, Lit. 10)

Welcher Weg beschritten wird, hängt offensichtlich von der Struktur der Sulfoxide ab. Bei den niederen Dialkylsulfoxiden erfolgt keine Inversion, (+)(S)-n-Butyl-methylsulfoxid wird bei direkter Photolyse zwar zersetzt aber nicht racemisiert (Lit. 23).

Ein generell akzeptierter Schritt bei der Photolyse ist die C-S-Bindungsspaltung, die in dieser Arbeit als α -Spaltung bezeichnet wird:

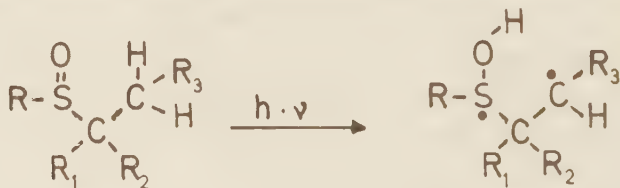


Die gebildeten Primärradikale können einerseits unter Wasserstoffabstraktion und Dimerisierung weiterreagieren und andererseits zu Sulfensäureestern kombinieren, als deren charakteristische Zersetzungsprodukte Alkoxyverbindungen gefunden werden:



Bei DMSO ist diese Reaktionsfolge ausgeschlossen (Lit. 21), während sie bei stärker substituierten Alkyl- und bei Arylsulfoxiden beschrieben wird (Lit. 21,7b,11,13,14,17,18), wobei zum Teil offen bleibt, ob der Ester tatsächlich gebildet wird, oder im Stoßkomplex der Primärradikale direkt die Sauerstoffübertragung auf das Alkylradikal erfolgt.

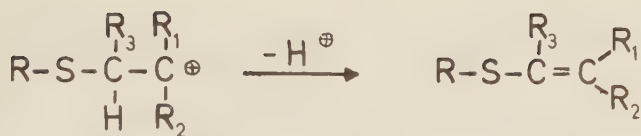
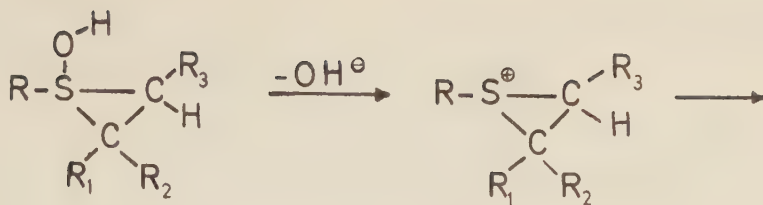
Mehrfach in der Literatur erwähnt findet man die β -H-Abstraktion (Lit. 15,16).



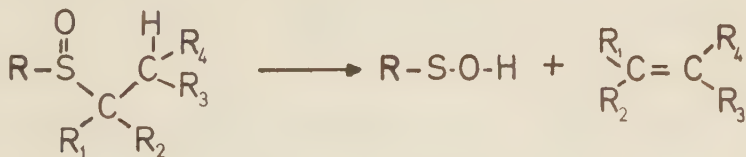
Die gebildeten 1,3-Diradikale sollen zunächst cyclisieren



und dann wie folgt weiterreagieren:



DAVIS vermutet, daß der aus thermischen Untersuchungen bekannte Zerfall unter β -H-Abstraktion (Lit. 7b)



auch bei der Photolyse von Di-tert-butylsulfoxid stattfindet; STRACKE (Lit. 18) hält dagegen diesen Reaktionsweg für ausgeschlossen.

1.2 Problemstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist es, mehr Licht in den Zerfallsmechanismus niederer Alkylsulfoxide zu bringen. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Aufklärung der Primärprozesse gelegt.

Die Klärung der zum Teil erheblichen Widersprüche zwischen den Ergebnissen bei DMSO-Photolysen (Lit. 18-21) und Belichtungen verzweigter Dialkylsulfoxide (Lit. 7b) sollte dadurch erleichtert werden, daß Versuchssubstanzen verwendet wurden, die man sich formal durch zunehmende C-Alkylierung von DMSO entstanden denken kann.

Die hierzu benutzten Verbindungen waren:

Äthyl-methylsulfoxid	EMSO
Isopropyl-methylsulfoxid	IPMSO
tert-Butyl-methylsulfoxid	TBMSO
Di-äthylsulfoxid	DESO
Di-isopropylsulfoxid	DIPSO
Di-tert-butylsulfoxid	DTBSO

Um eine Verbindung zwischen diesen Dialkylsulfoxiden und den in der Literatur mehrfach behandelten Aryl-alkylsulfoxiden (Lit. 10,11) herzustellen, wurde zusätzlich noch Isopropyl-phenyl-sulfoxid (IPPSO) untersucht und die Photochemie von Cyclopropyl-(CPPSO), Allyl- (APSO) und cis/trans-Propenyl-phenylsulfoxid (PPSO) gestreift.

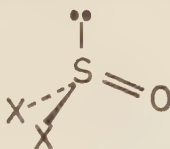
2 Theoretischer Teil

2.1 Dialkylsulfoxide im Grundzustand

Eine detaillierte Studie über das photochemische Verhalten einer Verbindung erfordert eine genaue Kenntnis seines Grundzustands, da nach dem Franck-Condon-Prinzip (Lit. 45) die Geometrie des Grund- und des Anregungszustands im Moment der Anregung gleich ist.

2.1.1 Der Bau des Sulfoxidmoleküls und die Natur der SO-Bindung

Sulfoxide besitzen generell eine pyramidale Struktur; unter Einschluß des freien Elektronenpaares sitzen die Substituenten in den Ecken eines verzerrten Tetraeders:



Der Bindungswinkel $\angle XSO$ und der Bindungsabstand d_{S-O} variieren mit der Struktur relativ wenig, während $\angle XSX$ deutlicher von der Art der Substituenten abhängt (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 Bindungswinkel und SO-Bindungslängen in verschiedenen Sulfoxiden
(nach Lit. 24)

Sulfoxid X	$\angle XSO$	$\angle XSX$	d_{S-O} [Å]
CH_3	$106,7^\circ$	$96,4^\circ$	1,48
C_6H_5	$106,2^\circ$	$97,4^\circ$	1,47
$-(CH_2)_4-$	$104,5^\circ$	$102,0^\circ$	1,44

Die SO-Bindung hat partiellen Doppelbindungscharakter, ihre Bindungsordnung läßt sich nach

$$\nu_{\text{SO}} = 642 \cdot n + 95$$

ν_{SO} = Frequenz der symmetrischen Streckschwingung

n = Bindungsordnung

berechnen (Lit. 25) (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Bindungsordnungen und Dipolmomente einiger Dialkylsulfoxide

	DMSO	DESO	DIPSO	DTBSO	IPMSO	TBMSO
ν_{SO}^* [cm ⁻¹]	1072	1066	1058	1039	1066	1060
n	1,52	1,51	1,50	1,47	1,51	1,50
μ^{**} [D]	3,89	4,02	4,03			

*: Lit. 25, symmetrische Sulfoxide in CCl₄

** : μ = Dipolmoment (nicht auf Solvenseffekte korrigiert) Lit. 26

n = Bindungsordnung

Wie man sieht, nimmt die Bindungsordnung mit steigender Substitution in α -Stellung zum Schwefel ab, der polare Charakter der SO-Bindung nimmt zu, was auch aus der Zunahme des Dipolmoments zu ersehen ist.

Über die Hybridisierung des Schwefels im Sulfoxid gehen die Meinungen weit auseinander. Einerseits werden die d-Orbitale des Schwefels bei der Hybridisierung ausgeschlossen und die 3s- und 3p-Orbitale sp³-hybridisiert (Lit. 27) oder unhybridisiert (Lit. 18) zur Bildung von σ -Bindungen herangezogen, wobei die SO-Bindung aus einer σ -Bindung und ein bis zwei d-p π -Bindungen entstanden gedacht wird (Lit. 25,27,18). Die an sich viel größeren und energetisch höher liegenden d-Orbitale können dabei zur Bindungsbildung herangezogen werden, da sie durch die Anwesenheit des elektronegativen Sauerstoffs kontrahiert werden (Lit. 28). Andererseits werden die d-Orbitale bei der Hybridisierung mitverwendet (und tragen mit zum Charakter der σ -Bindungen bei), wobei eine sp³d²-Hybridisierung angenommen wird. Dadurch soll der variable Charakter der SO-Bindung berücksichtigt werden, der sich bei Veränderung der Substituenten, des Lösungsmittels, der Aggregation und der Konformation zeigt (Lit. 25).

Auch Molekular-Orbital-Berechnungen ergeben keine eindeutigen Aussagen über die SO-Bindung: Bei CNDO/2-Berechnungen wurde gefunden, daß die Elektronendichte im höchsten besetzten Orbital des SO-Chromophors vorwiegend auf den Schwefel konzentriert ist, während das Orbital, das im Charakter am meisten dem einsamen Elektronenpaar

am Sauerstoff entspricht, energetisch wesentlich tiefer liegt (Lit. 24,21).

Ab initio-Berechnungen am System $\text{H}_2\text{S}=\text{O}$ (Lit. 29) führen dagegen zu dem Ergebnis, daß die beiden höchsten besetzten Orbitale einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoff entsprechen. Zwischen diesen konträren Auffassungen kann nicht durch Diskussion der Ultraviolettpektren entschieden werden (siehe Kap. 2.2.1).

2.1.2 Die Bildung von Assoziaten bei Sulfoxiden

Auf Grund ihres hohen Dipolmoments von 4 Debye und des Vorhandenseins von freien Elektronenpaaren an Sauerstoff und Schwefel neigen Sulfoxide zur Assoziatbildung (Lit. 6). Zwei Arten von Assoziaten können unterschieden werden:

1) Assoziat mit H-Brückenbildung in protischen Lösungsmitteln

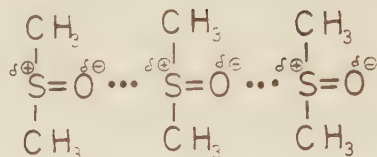
Im allgemeinen wird Protonierung des Sulfoxid-Sauerstoffs angenommen (Lit. 6), wofür u.a. die Resultate der IR- (Lit. 6), Raman- (Lit. 31) und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Lit. 32) sprechen; in $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ (Lit. 30) soll das Proton dagegen den Schwefel angreifen. Die Wasserstoffbrückenbindungen und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (s.u.) sind sehr stark; zwischen DMSO und Wasser sind sie sogar stärker als die intermolekularen Wasserassoziationen (Lit. 6).

Selbstassoziation der Sulfoxide über H-Brücken in Substanz oder in aprotischen Lösungsmitteln scheidet aus, da Sulfoxide eine zu geringe CH-Acidität zeigen (Lit. 33); der pK_A -Wert für DMSO beträgt 32,9 und damit ist es um den Faktor 10^7 weniger acid als Aceton (Lit. 34).

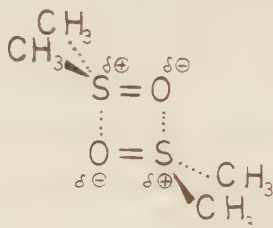
2) Dipol-Assoziat

Dipol-Dipol-Assoziat sind bei DMSO die einzige Erklärung für die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Verdampfungsentropie, Lit. 6), nachdem H-Brückenassoziate entfallen. Hinweise hierfür liefern auch IR-Studien, bei denen eine neue Bande gefunden wird, die dem Assoziat zugeordnet wird (Lit. 35,36) und bei denen die Absorption in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt wird (Lit. 36).

Diskutiert werden das lineare Assoziat



und das dimere Sulfoxid, für das eine cyclische Struktur vorgeschlagen wird:



Das cyclische Dimere bildet sich bei niedrigen Konzentrationen (0,08-0,3molar) in unpolaren Lösungsmitteln (CCl_4 , CS_2), die Assoziationskonstante wurde durch IR-Untersuchungen bestimmt zu $0,9 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (in CCl_4 , Lit. 36), $2,0 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (in CCl_4 , Lit. 35) und $0,6 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (in CS_2 , Lit. 37). Bei höheren Konzentrationen gewinnen die linearen Assoziate zunehmend auf Kosten der Dimeren an Bedeutung.

Trotz dieser Literaturangaben wird angenommen, daß Sulfoxide in Acetonitril auch bei geringen Konzentrationen linear dimerisieren, da das lineare Dimere ein höheres Dipolmoment als das cyclische hat und daher in Acetonitril energetisch günstiger sein dürfte als letzteres.

Dielektrische Studien an Sulfoxiden sprechen für geringere Assoziationen, als sie bei den IR-Untersuchungen gefunden werden. Der Kirkwood-Korrelationsfaktor g , eine bei dielektrischen Messungen bestimmbare Größe, ist eine Konstante, die Aussagen zuläßt über Kräfte, die auf kurze Distanz wirken und die Ausrichtung der Moleküle in Bezug auf ihre Nachbarn behindern. Falls solche Kräfte nicht vorhanden sind, ist $g = 1$, falls benachbarte Dipole in parallele Stellung gezwungen werden, ist $g > 1$ (z.B. Cyanacetylen: $g = 2,08$), im Falle antiparalleler Stellung ist $g < 1$ (Lit. 33).

Der Korrelationsfaktor für DMSO ist $\sim 0,9$ (Lit. 33) bis 1,1 (Lit. 38), für Di-n-propyl- und Di-n-butyl-sulfoxid beträgt er 1,4 bzw. 1,5 (Lit. 38). Dies deutet auf ein nur geringes Ausmaß an Dipolassoziation hin.

Dipolassoziate findet man auch zwischen Sulfoxiden und Acetonitril (Lit. 6), dem bei den hier beschriebenen Arbeiten bevorzugten Lösungsmittel. Die Dissoziationskonstanten sind mit denen der Sulfoxiddimeren vergleichbar; so beträgt die Konstante für den Benzonitril/DMSO-Komplex 1,1 Mol/l (Lit. 6). Diese Assoziation bewirkt, daß Sulfoxide in Acetonitril bevorzugt monomer vorliegen (Lit. 39).

Weiterhin werden noch Assoziate zwischen Ketonen und Sulfoxiden beschrieben (Lit. 6) und solche zwischen Benzol und Sulfoxiden vermutet (Lit. 40).

2.2 Die Natur des angeregten Zustands bei Dialkylsulfoxiden

2.2.1 Die Ultraviolettpektren

Die Dialkylsulfoxide EMSO, IPMSO, TBMSO, DESO, DIPSO und DTBSO beginnen etwa im Bereich 255 bis 285 nm zu absorbieren. Ihr Extinktionskoeffizient bei 254 nm (Quecksilber-Resonanzlinie) liegt bis auf DTBSO unter zehn. Im Bereich 216 bis 227 nm zeigen sie in Acetonitril eine Schulter ($\epsilon \sim 1000$), die in Methanol unter Intensitätsabnahme hypsochrom verschoben wird. Bei etwa 200 nm befindet sich in Acetonitril ein Maximum ($\epsilon \sim 3500$), das in Methanol soweit hypsochrom verschoben wird, daß es wegen zu starker Absorption des Lösungsmittels nicht mehr beobachtet werden kann (Lit. 26,41,42,43).

Aus der Tabelle 2.3 können die Lage und Intensität der Banden und die Extinktionskoeffizienten bei 254 nm entnommen werden.

Die Schulter bei 216 bis 227 nm (in CH_3CN) wird wegen ihrer Intensität einem verbotenen $n-\pi^*$ -Übergang zugeschrieben, bei dem die Elektronendichte am Sauerstoff verringert wird (Lit. 21). Die hypsochrome Verschiebung der Bande in Methanol wird mit einer Stabilisierung des Grundzustandes durch H-Brückenbildung mit dem Lösungsmittel erklärt (Lit. 21). Aus Tabelle 2.3 und den Abbildungen 2.1 und 2.2 ist ersichtlich, daß diese Schulter mit zunehmender Methylierung in α -Stellung im Sulfoxid zu längeren Wellenlängen verschoben wird.

Tabelle 2.3 Ultravioletspektren von Dialkylsulfoxiden in Acetonitril und Methanol

	LM	Schulter ¹⁾		Maximum ²⁾		ϵ_{254}
		[nm]	[$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	[nm]	[$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	[$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
EMSO	MeOH	209	1073	-	-	0,47
"	CH ₃ CN	216	1090	201	3221	1,05
IPMSO	MeOH	212	837	-	-	1,48
"	CH ₃ CN	216	993	201	2675	2,05
TBMSO	MeOH	211	920	-	-	2,51
"	CH ₃ CN	217	1108	202	3100	2,27
DESO	MeOH	211	1107	-	-	2,11
"	CH ₃ CN	218	1157	202	3473	3,47
DIPSO	MeOH	217 ³⁾	921	-	-	1,93
"	CH ₃ CN	222	940	203	3466	3,98
DTBSO	MeOH	222 ³⁾	788	-	-	9,79
"	CH ₃ CN	227 ³⁾	838	198	4504	30,1

¹⁾ bei Schultern wird die Lage und der Extinktionskoeffizient des Wendepunktes angegeben

²⁾ bei Methanol als Lösungsmittel kann das Maximum nicht mehr erfaßt werden

³⁾ Maximum LM: Lösungsmittel

Zeiss Spektralphotometer DMR 10

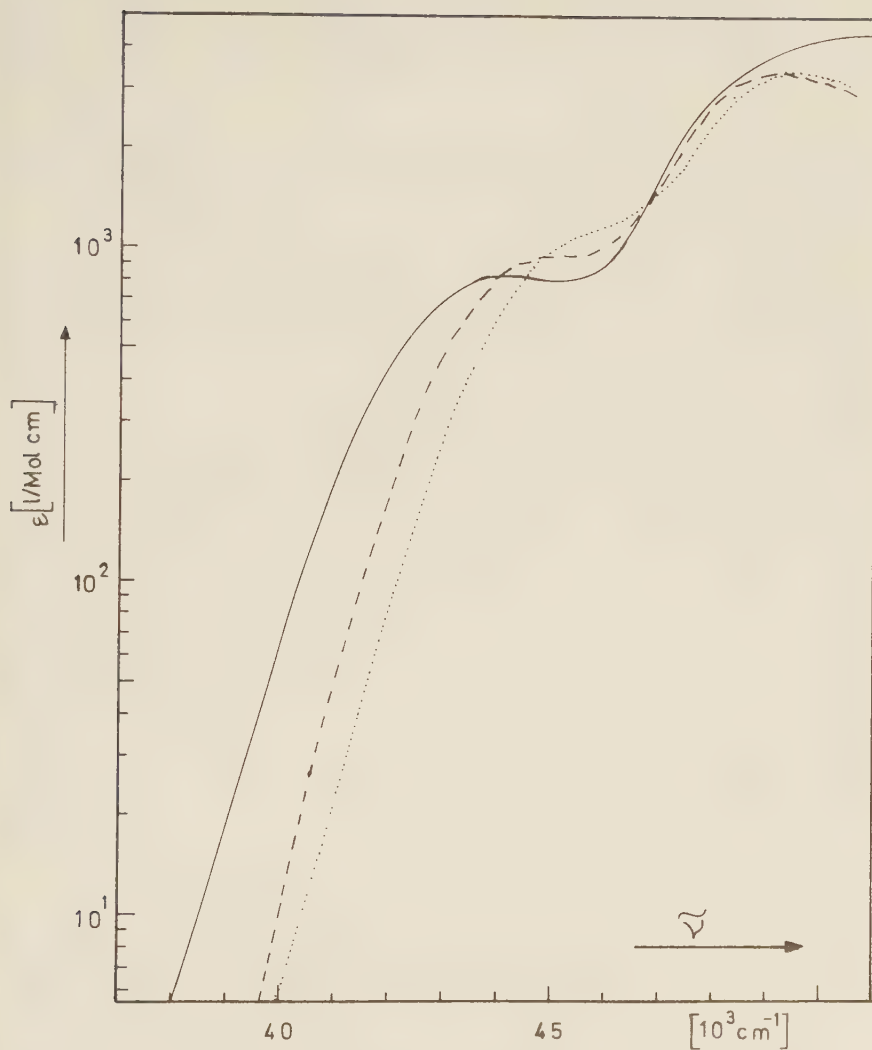


Abb. 2.1 UV-Spektren von DESO (.....), DIPSO (---) und DTBSO (—) in Acetonitril
Zeiss Spektralphotometer DMR 10

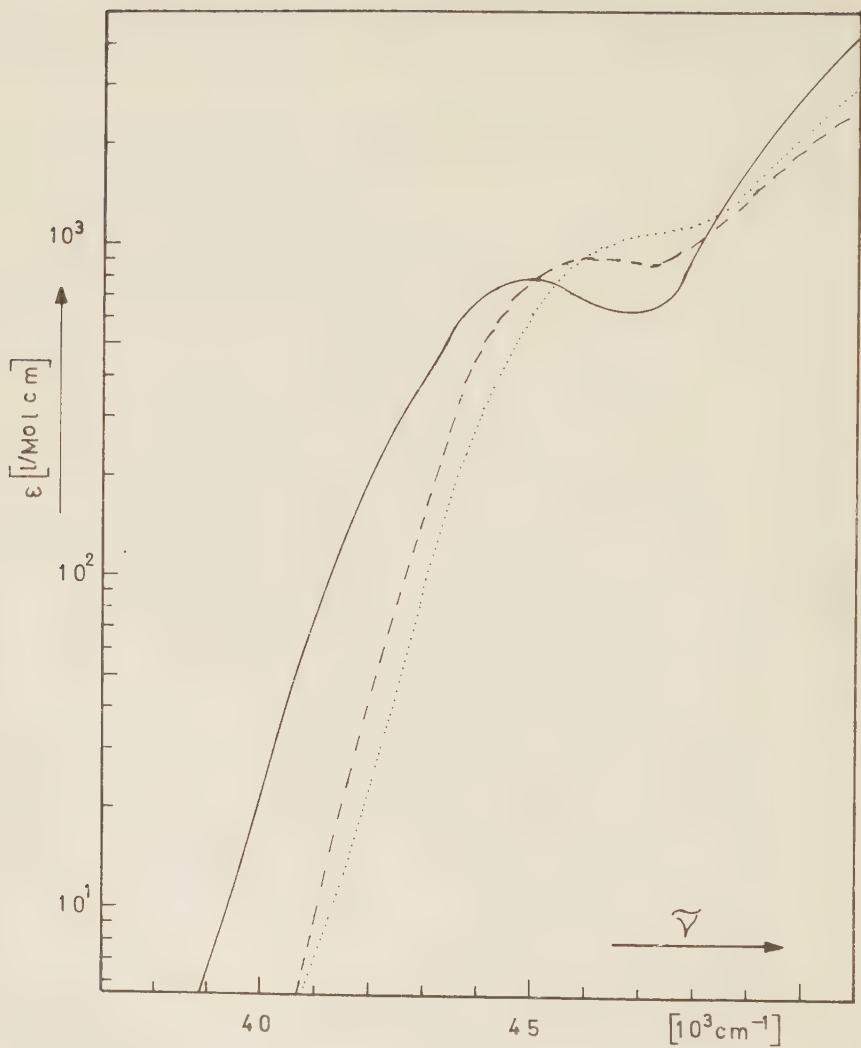


Abb. 2.2 UV-Spektren von DESO (.....), DIPSO (----) und DTBSO (—) in Methanol

Zeiss Spektralphotometer DMR 10

Das Maximum bei 200 nm wird mit einem n-d- oder n- σ^* -Übergang in Verbindung gebracht. Auch hierbei soll eine Verringerung der Elektronendichte am Sauerstoff erfolgen, was den hypsochromen Effekt beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel erklärt (Lit. 21).

Der hypsochrome Effekt bei Schulter und Maximum legt nahe, daß ein Elektron aus einem n-Orbital des Sauerstoffs angeregt wird. Dies scheint für die Richtigkeit der ab initio-Berechnungen zu sprechen, die den beiden höchsten besetzten Orbitalen den Charakter von freien Elektronenpaaren am Sauerstoff zusprechen (Lit. 29, Kap. 2.1.1). Prinzipiell ist aber jeder elektronische Übergang, der mit Elektronendichteverringerung am Sauerstoff verbunden ist, durch Wechsel zum polaren Lösungsmittel hypsochrom verschiebbar.

Die elektronischen Übergänge zwischen den Orbitalen, die mit der CNDO/2-Methode berechnet werden (Lit. 21,24), erfüllen diese Bedingung, da die unbesetzten Orbitale zum größten Teil am Schwefel lokalisiert sind, während sich die besetzten mehr oder weniger über das ganze Molekül erstrecken. Auch ROSENFELD kommt in einer ähnlichen semiempirischen Berechnung (Lit. 44) zum gleichen Ergebnis.

Die Verschiebung der Schulter zu längeren Wellenlängen mit zunehmender α -Substitution könnte auf die anwachsende Destabilisierung des HOMO in der Reihe DESO, DIPSO, DTBSO zurückzuführen sein, die auf hyperkonjugativer und/oder induktiver Destabilisierung sowie auf der $\angle$ CSC-Winkelaufweitung beruht (Lit. 24). Vorausgesetzt wird dabei, daß das LUMO in der gleichen Reihe stabiler wird oder sich in seiner energetischen Lage nicht verändert.

2.2.2 Abschätzung der Singulettenergien

Der eleganteste und genaueste Weg zur Messung der Energie des ersten angeregten Singulettzustands E_S ist die Bestimmung des 0-0-Übergangs im Fluoreszenzspektrum. Da geringe Verunreinigungen in den Sulfoxiden ($\leq 1\%$) fluoreszierten, konnten diese Messungen nicht durchgeführt werden. In der Literatur wird berichtet (Lit. 21), daß DMSO weder fluoresziert noch phosphoresziert. Damit besteht nur geringe Hoffnung, auch bei größerer Reinheit Fluoreszenzspektren der höheren Alkylsulfoxide zu erhalten.

Als Methode der Wahl bleibt dann die Bestimmung der Endabsorption der Sulfoxide. Man geht dabei so vor, daß man den Schnittpunkt P der Tangente an den steilen Anstieg

der Absorptionskante mit der Abszisse bestimmt. Die Wellenzahl des Schnittpunkts wird in die Energie umgerechnet. Die so erhaltenen Werte sind als Näherung anzusehen.

Abb. 2.3 zeigt als typisches Beispiel die Endabsorption von DIPSO in Acetonitril. Die resultierenden Werte befinden sich in Tabelle 2.4.

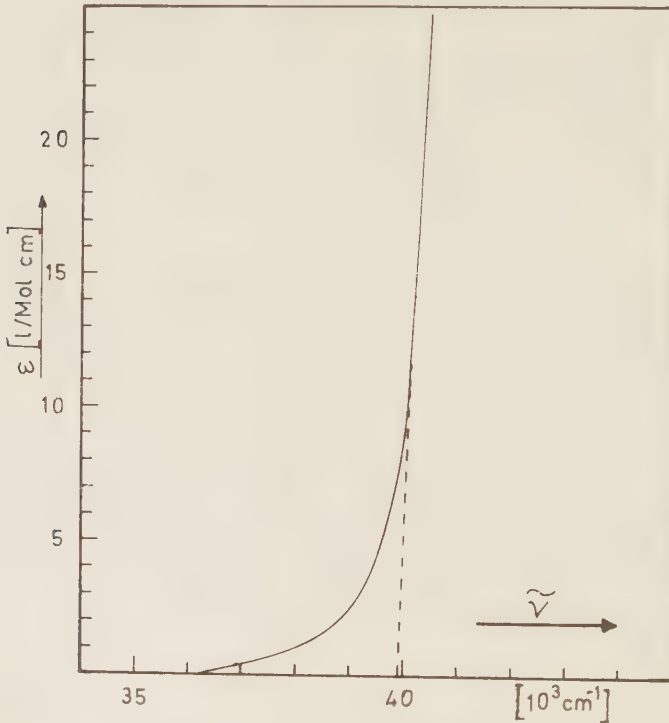


Abb. 2.3 Endabsorption von DIPSO in Acetonitril
Zeiss Spektralphotometer DMR 10

Tabelle 2.4 Endabsorptionen und Singulettenergien einiger Alkylsulfoxide

	EMSO	IPMSO	TBMSO	DESO	DIPSO	DTBSO
P: $\nu \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	40,85	40,53	40,56	40,40	39,90	38,70
P: $\lambda [\text{nm}]$	245	247	247	248	251	258
E _S [kcal/Mol]	117	116	116	115	114	111

P = Schnittpunkt der Tangente an die Absorptionskurve mit der Abszisse

E_S = Energie des ersten angeregten Singulett (0-0-Übergang)

2.2.3 Zur Multiplizität des chemisch reaktiven angeregten Zustands

2.2.3.1 Ergebnisse und Interpretationen vorhergehender Arbeiten

Mit der Multiplizität des Zustandes, aus dem angeregte Dialkylsulfoxide zerfallen, befassen sich GOLLNICK und STRACKE (Lit. 21,18), sowie SHELTON und DAVIS (Lit. 7b).

Die Arbeitsgruppen kommen dabei zu konträren Ansichten:

GOLLNICK und STRACKE beschreiben Versuche beim DMSO, die deutlich auf einen Singulettzustand hinweisen:

- 1) Es wurde versucht, DMSO bei 300 nm (95,2 kcal/Mol) in Gegenwart von Xenon zu belichten. Es erfolgte keine Reaktion. Eine Zersetzung wäre zu erwarten gewesen, falls DMSO aus dem Triplettzustand zerfällt, da Xenon die Russel-Saunders-Kopplung aufhebt und Singulett-Triplett-Übergänge im Sulfoxid ermöglicht. Zudem reicht die eingestrahlte Energie zur Erreichung des Triplettzustandes (~ 83 kcal/Mol, Lit. 18,21) aus.
- 2) Da Sauerstoff ein hervorragender Triplettlöcher ist (Lit. 45), wurde ein Versuch unternommen, die Methan- und Sulfonylquantenausbeuten mit Sauerstoff zu senken. Die Methanquantenausbeute erniedrigte sich nur unwesentlich von 0,14 auf 0,12, während der Wert für Sulfonyl (0,01) unverändert blieb.
- 3) Angeregtes Benzol ist wegen der Energie seines niedrigsten Singulett (110 kcal/Mol, Lit. 77) und Triplett (84 kcal/Mol, Lit. 77) in der Lage, Singulett- wie Triplettenergie auf DMSO zu übertragen. Wird bei Benzol-sensibilisierten DMSO-Photolysen der Triplettlöcher Cyclohexen zugesetzt, ändert sich die

Quantenausbeute des Methans nicht. Zudem wird die Fluoreszenz des Benzols durch DMSO gelöscht. Damit erfolgt die Photolyse hier ausschließlich über Singulettenergieübertragung.

- 4) Die Zersetzung von Tetra-N-butyl-ammonium-5-phenyltetrazolid in protischen Lösungsmitteln führt bei Belichtung ausschließlich über den Triplettzustand zu Stickstoff und Phenylcarben. Dieser Zerfall wird durch DMSO gelöscht, die Löschung gehorcht einem Stern-Volmer-Mechanismus. Bei diesem Prozess zersetzt sich das Sulfoxid nicht, d.h. der Triplettzustand ist chemisch inert.

Bei ihren Untersuchungen kommen SHELTON und DAVIS zu dem Resultat, daß Alkyl-sulfoxide aus dem Triplettzustand zerfallen:

Bei ihren Photolysen waren Carbonylverbindungen die einzig wirksamen Sensibilisatoren; da diese mit der Quantenausbeute ~ 1 in den Triplettzustand übergehen, gelten sie als gute Triplettensensibilisatoren. Da die Produktverteilung bei direkter wie sensibilisierter Photolyse ähnlich sein soll, nehmen die Autoren an, daß auch bei direkter Photolyse der Triplettzustand chemisch reaktiv ist.

2.2.3.2 Vergleichende Diskussion

Abgesehen davon, daß SHELTON und DAVIS für ihr Modell nur ein Argument anführen, während für den chemisch reaktiven Singulettzustand vier Ergebnisse sprechen, ist das Argument der ersteren anfechtbar:

Die Behauptung, daß direkte und sensibilisierte Photolyse ähnlicher Natur sind, kann höchstens qualitativ gemeint sein. Bei Inspektion der Tabelle II aus Lit. 7b ist folgendes zu bemerken:

Bei Reaktionsbedingung B handelt es sich nicht wie angegeben um direkte, sondern um Benzol-sensibilisierte Belichtungen. Die direkten Belichtungen (Bedingung A) sind quantitativ kaum mit den Benzophenon-sensibilisierten Photolysen (Bedingung C) zu vergleichen; bei Di-tert-butyl-, tert-Butyl-phenyl- und Di-allyl-sulfoxid ähneln sich eher noch die Belichtungen unter den Bedingungen A und B.

Auffällig ist die starke Produktschwankung beim Wechsel des $n-\pi^*$ -Triplettensensibilisators, die nicht zu erwarten wäre, wenn mit den verschiedenen Sensibilisatoren der gleiche angeregte Zustand erreicht wird (Tabelle III, Lit. 7b).

Tabelle II²⁾ Produktverteilung für die Photolyse von Sulfoxiden^{a)}

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RSR}' \end{array}$		Molprozente der Produkte						
R/R'	b	c	ROH	Aceton	RSR'	R'SSR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R'SSR}' \end{array}$	RPh
t-Bu	A	30	6,5	0,5	7,8	7,5	1)	0
—	B	34	8,6	0,5	9,2	4,8	1)	0
t-Bu	C	70	16	2,0	0	18	8,9	3,2
t-Bu	A	24	4,3	1)	15	1)	0	1,3
—	B	33	1)	1)	1)	1)	0	0
Me	C	89	4,0	0,5	27	1)	0	1,1
t-Bu	A	50 ^d	7,9	0,8	7,3	1)	e	1)
—	B	75	9,2	0,5	0	1)	e	0
Ph	C	84	3,5	1)	38	1)	e	1)
i-Pr	A	16	1)	4,0	0	1)	0	1)
—	B	25	2,0	2,0	0	1)	0	1)
i-Pr	C	48	2,2	2,4	0	9,4	0	11
Allyl	A	70	6,4	—	23	3,5	0	0
—	B	63	7,2	—	20	2,4	0	0
Allyl	C	75	1)	—	4,8	1,9	0	0

a: 0,10 Mol/l Sulfoxid in Benzol

b: Photolysebedingungen: A. Pyrex-Filter, 16 h Reaktionszeit; B. Quarz-System, 1,0 h Reaktionszeit; C. Pyrex-Filter, Sensibilisator: 0,10 Mol/l Benzophenon, 1,0 h Reaktionszeit

c: Prozent Reaktion

d: 6 h Reaktionszeit

e: nicht bestimmt

1) Spur

2) Tabelle aus Lit. 7b

Tabelle III²⁾ Produktverteilung für die sensibilisierten Photolysen von DTBSO in Benzol^{a)}

Sensibilisator	b	Molprozent der Produkte				
		Aceton	t-BuOH	t-BuSMe	Me ₂ S ₂	t-Bu Ph
Acetophenon	33	0	7,9	17	1)	1,7
Benzaldehyd	34	1,7	9,6	1,0	1)	2,2
Benzophenon	78	0	5,2	25	1)	1,3
Anthrachinon ^c	58	0	9,6	4,8	1)	0,5

a: 0,10 Mol/l Sulfoxid, 0,10 Mol/l Sensibilisator 0,5 h Belichtungsdauer, Pyrex-Filter

b: Prozent Reaktion

c: gesättigte Lösung, ca. 0.01 Mol/l Anthrachinon

1) Spur

2) Tabelle aus Lit. 7b

Hierzu bemerken die Autoren, daß sie eine Exciplexbildung zwischen angeregtem Sensibilisator und Sulfoxid für möglich halten. Dies ist nicht auszuschließen (siehe Kap. 2.4.4.2), aber dann stimmt auch nicht mehr ihre Aussage, daß direkte und sensibilisierte Belichtung ähnlicher Natur sind.

Ketone im Triplettzustand sind starke Wasserstoffacceptoren, die H-Abstraktionsfähigkeit vom Benzophenontriplett gleicht der des tert-Butoxyradikals (Lit. 46). Wenn man zudem noch beachtet, daß reine $\pi-\pi^*$ -Sensibilisatoren (Triphenylamin, Dibenzothiophen), die zwar ähnliche Triplettenergien besitzen aber zur H-Abstraktion nicht fähig sind, bei Sulfoxidbelichtungen wirkungslos sind, liegt der Schluß nahe, daß die eingesetzten Carbonylsensibilisatoren keine Sensibilisierung bewirken, sondern eine H-Abstraktionsreaktion eingehen. Dies geht offensichtlich besser als in der Literatur (Lit. 18,34) bisher angenommen (siehe Kap. 2.4.2.4).

Hiermit im Einklang steht die Tatsache, daß die Triplettenergien der Sensibilisatoren mit Carbonylgruppen für die Effektivität der Reaktion offensichtlich nicht entscheidend sind:

Anthrachinon mit einer Triplettenergie (E_T) von 62,4 kcal/Mol bewirkt unter sonst gleichen Bedingungen eine um 180-330% stärkere Zersetzung der Sulfoxide als Acetophenon ($E_T = 73,6$ kcal/Mol).

Die Autoren festigen ihre Argumentation mit einer Messung der Triplettenergie von DTBSO, bei der sie den Schweratomeffekt von Methyljodid ausnützen. Sie maßen das Absorptionsspektrum von DTBSO in Gegenwart von Methyljodid und stellten eine vorübergehende Absorption bei $455 \text{ nm} \cong 62,9 \text{ kcal/Mol} = E_T$ fest. Diese Bande ordneten sie der Singulett-Triplett-Absorption zu. Da gleichzeitig Methylierung des Sulfoxides stattfand, ist diese Messung sehr unzuverlässig.

Die Messung des Singulett-Triplett-Übergangs bei DMSO in Gegenwart von Xenon scheint weit zuverlässiger zu sein (Lit. 18,21). Sie liefert einen Wert $E_T = 83 \text{ kcal/Mol}$.

2.2.3.3 Eigene Ergebnisse

Zum Thema Wasserstoffabstraktion durch Sensibilisatoren wurden einige orientierende Versuche mit DIPSO durchgeführt. Sämtliche Belichtungen erfolgten unter exakt gleichen Versuchsbedingungen.

Der Trend, der sich aus den Arbeiten von SHELTON und DAVIS (Lit. 7b) ergibt, bestätigt sich im großen und ganzen (Tabelle 2.5); beim Wechsel der Carbonylsensibilisatoren ändern sich die Produktquantenausbeuten unregelmäßig ohne Abhängigkeit von den Triplettenergien. Triphenylen als $\pi-\pi^*$ -Sensibilisator zersetzt DIPSO um mehr als eine Zehnerpotenz schlechter als Benzophenon, obwohl die Triplettenergie des Triphenylens nur um 2 kcal/Mol niedriger liegt als die des Benzophenons.

Ähnliche Belichtungen sind in der Literatur mit Benzophenon und DMSO beschrieben (Lit. 18). Hier erfolgt keine Reaktion. Offensichtlich sind die Protonen des DMSO zu fest gebunden.

Aceton mit $E_T = 80 \text{ kcal/Mol}$ ist der einzige Triplettensensibilisator in dieser Arbeit, der in der Lage wäre DMSO und die anderen Dialkylsulfoxide zum Triplettzustand anzuregen ohne zusätzlich Singulettanregung zu bewirken. Es zeigt sich, daß die Quantenausbeuten der Produkte sowohl von der Sulfoxid- wie der Acetonkonzentration abhängig sind. Deutlich zu sehen ist dies beim Verhältnis $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$, der Größe, die mit dem geringsten analytischen Fehler behaftet ist. Eine Erklärung für die Abhängigkeit von der Acetonkonzentration steht noch aus.

Tabelle 2.5 Quantenausbeuten bei Belichtung von DIPSO mit Triplettensensibilisatoren

	$E_T^{1)}$ [kcal/Mol]	c_S [Mol/l]	c_{SO} [Mol/l]	Φ_{Pa} $\cdot 10^3$	Φ_{Pe} $\cdot 10^3$	$\Phi_{DMB}^{2)}$ $\cdot 10^3$	$\frac{\Phi_{Pa}}{\Phi_{Pe}}$
Aceton	80	4,1	0,53	14	6,8	0,70	0,49
		4,1	1,0	14	9,8	0,56	0,70
		12 ⁺	0,97	16	15	3)	0,94
Aceto-phenon	76,3	1,3	1,0	6,5	12	3)	1,85
Benzo-phenon	69,2	1,0	1,0	20	9,7	3)	0,49
Triphe-nylen	67,2	0,05	1,0	0,61	0,59	3)	0,97

1): Lit.: Aceton: 47, restliche Sensibilisatoren: 48

2): 2,3-Dimethylbutan c_S : Sensibilisatorkonzentration

3): nicht gemessen c_{SO} : DIPSO-Konzentration

Φ_{Pa} , Φ_{Pe} = Quantenausbeute Propan, Propen

Lösungsmittel: Acetonitril, bei ⁺: reines Aceton

10 ml Lösung; Belichtungsdauer 1 h; 300 nm Lampen

Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 100

Bei dem jetzigen Stand der Untersuchungen spricht das meiste dafür, daß bei der direkten Anregung die Zersetzung der Dialkylsulfoxide aus dem Singulettzustand erfolgt; die Vermutung, daß die $n-\pi^*$ -Sensibilisatoren Wasserstoff vom Sulfoxid abstrahieren, könnte durch Deuterierungsversuche geklärt werden.

2.3 Die Photoreaktionen der Dialkylsulfoxide

2.3.1 Prinzipielle Möglichkeiten der Reaktion

Die bei der Photolyse der Sulfoxide bevorzugten Quecksilberniederdrucklampen emittieren bei 254 nm monochromatisch, das Licht hat eine Energie von 112,5 kcal/Mol. Mit dieser Wellenlänge kann grade der 0-0-Übergang vom Grundzustand zum ersten angeregten Singulett erreicht werden (siehe hierzu Kap. 2.2.2, Tab. 2.4 und Kap. 2.4.4.1, Tab. 2.18).

Da die Quantenausbeuten der Produktbildung klein gegen eins sind, muß der größte Teil der absorbierten Energie photophysikalisch vernichtet werden. Wenn optisch aktive Alkylsulfoxide tatsächlich nicht racemisieren (Lit. 23), fallen der Weg der pyramidalen Inversion und der der reversiblen C-S-Bindungsspaltung für die Energieabgabe fort. Da zusätzlich keine Fluoreszenz beobachtet wird (Lit. 18,21), bleibt als einziger photophysikalischer Weg die strahlungslose Desaktivierung, internal conversion und intersystem crossing unter Retention der Konfiguration, übrig.

Der photochemische Weg des Energieverbrauchs ist die Spaltung von Bindungen. Über die prinzipiellen Möglichkeiten geben die Bindungsenergien und die Massenspektren Auskunft. Bei den letzteren muß berücksichtigt werden, daß Molekülkationen und nicht Neutralkmoleküle zerfallen, was den Zerfallsweg nicht unwesentlich beeinflussen kann.

2.3.1.1 Bindungsenergien

Zur Trennungsenergie der C-S-Bindung

Die Energie der homolytischen Trennung der C-S-Bindung wurde auf zwei Wegen berechnet:

Nur als ungefähre Näherung kann die Berechnung genommen werden, die die C-S-Dissoziationsenergie der halben Reaktionsenthalpie der Reaktion



gleichsetzt, da sie sich aus den C-S-Trennungsenergien des Alkylsulfoxids und des Alkyl-sulfinylradikals zusammensetzt. Hierbei erhält man Werte zwischen 47,7 und 50,3 kcal/Mol für niedere Alkylsulfoxide (Lit. 49).

Wesentlich aussagekräftiger sind die Werte, die sich auf die Trennung nur einer C-S-Bindung beziehen; man kann sie nach Messung der massenspektroskopischen Auftrittspotentiale der Alkylkationen und mit Hilfe der Bildungsenthalpien der Sulfoxide und ihrer Alkylradikale berechnen. Man erhält eine Dissoziationsenergie der C-S-Bindung von 66 ± 7 kcal/Mol (Lit. 50).

Zur Trennungsenergie der S=O-Bindung

Die Berechnung der Trennungsenergie der S=O-Bindung wird analog der ersten Berechnung der C-S-Trennungsenergie durchgeführt. Sie ergibt sich als Reaktionsenthalpie der Reaktion



zu $89-99$ kcal/Mol. Der Wert ist in den Fehlergrenzen von der Alkylsubstitution unabhängig (Lit. 49).

Die C-S-Bindung ist in Sulfoxiden die schwächste, mit der bei 254 nm eingestrahlten Energie von 112,5 kcal/Mol sollte sie leicht gespalten werden können; auch eine homolytische Trennung der S=O-Bindung sollte möglich sein.

2.3.1.2 Massenspektren

Die Massenspektren der hier behandelten Sulfoxide sind in der Literatur bisher nicht oder nur auszugsweise beschrieben (Lit. 50). Sie wurden bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV an einem AEI MS 902-Massenspektrometer aufgenommen, das mit Elektronenstoßionenquelle ausgestattet war. Die Temperatur der Ionenquelle betrug zwischen 60 und 80°C. Thermische Reaktionen der Sulfoxide vor der Ionisation, die bei den Messungen in der Lit. 50 eine Rolle spielen können, konnten hier nicht auftreten.

In den Abbildungen 2.4 bis 2.9 sind jeweils die zwanzig intensivsten Peaks berücksichtigt. Die Intensitätsangabe erfolgt in Prozent des intensivsten Peaks.

Die Auswertung der Spektren schließt sich an die Interpretation analoger Alkylsulfoxidspektren an (Lit. 51,52).

Der Interpretation von SMAKMAN und DE BOER (Lit. 51) folgend, kann das allgemeine Zerfallsschema 2.1 aufgestellt werden.

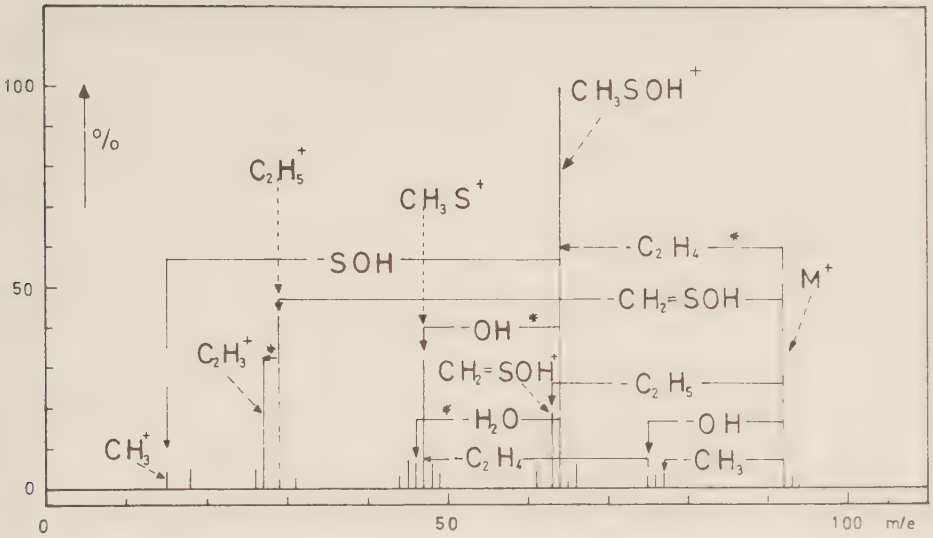


Abb. 2.4 Massenspektrum von EMSO

Elektronenanregungsenergie 70 eV

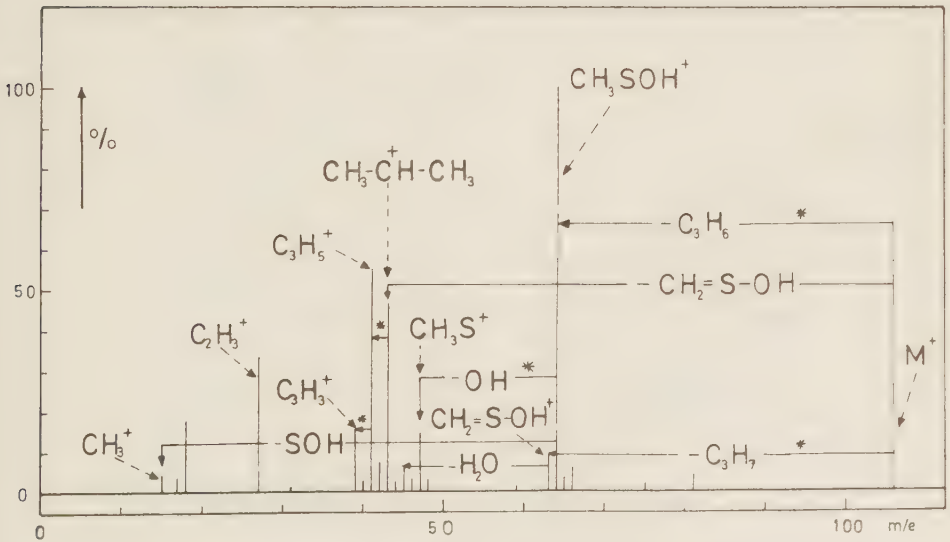


Abb. 2.5 Massenspektrum von IPMSO

Elektronenanregungsenergie 70 eV

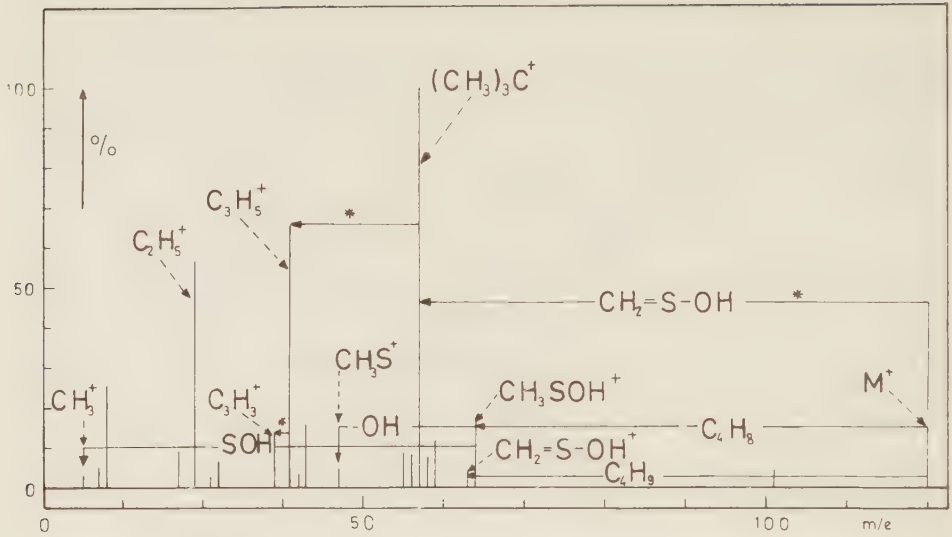


Abb. 2.6 Massenspektrum von TBMSO Elektronenanregungsenergie 70 eV

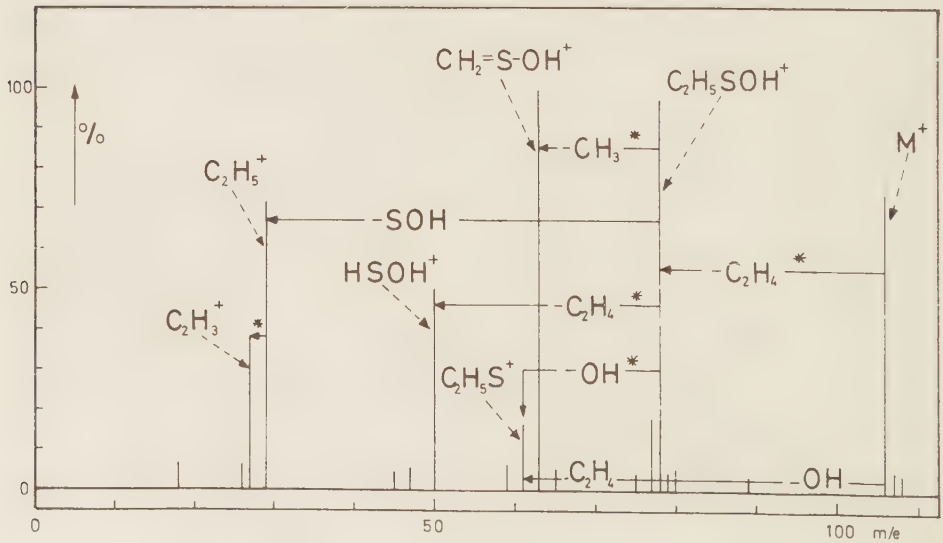


Abb. 2.7 Massenspektrum von DESO Elektronenanregungsenergie 70 eV

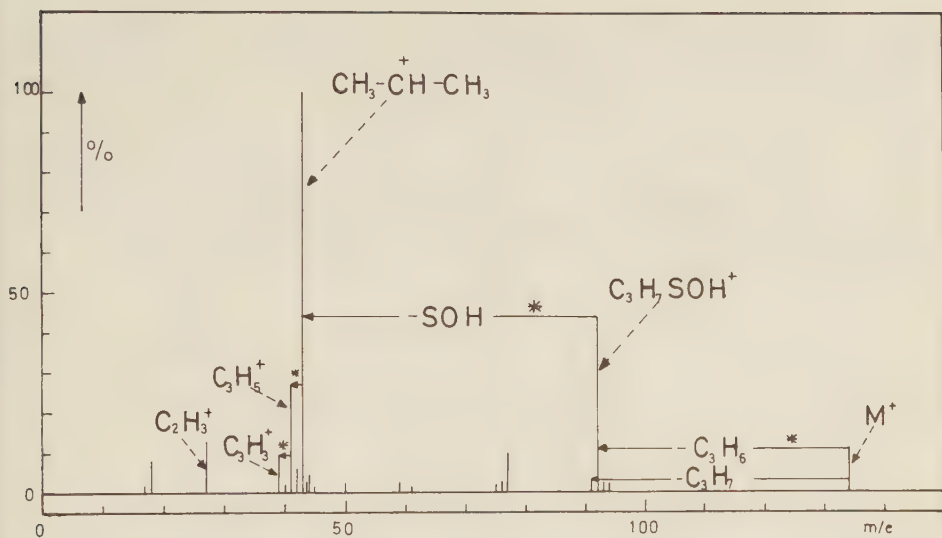


Abb. 2.8 Massenspektrum von DIPSO

Elektronenanregungsenergie 70 eV

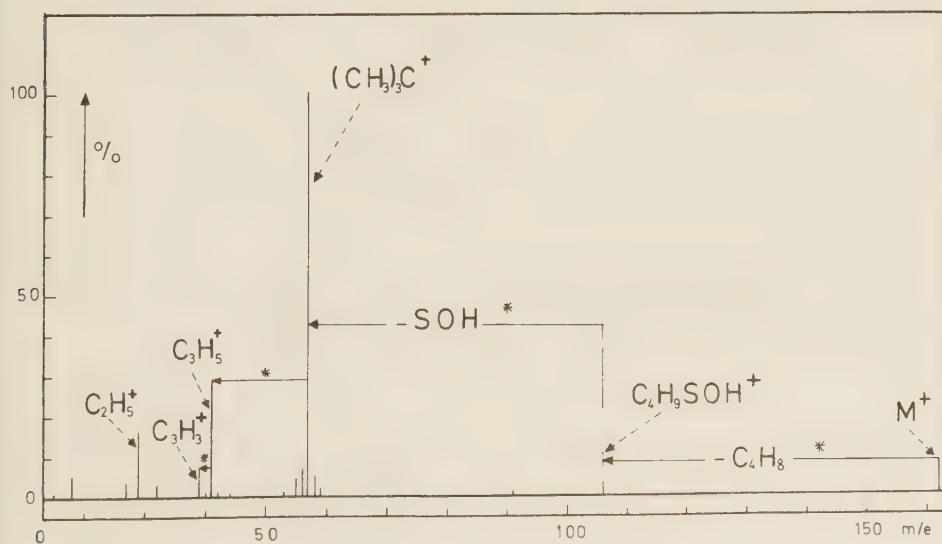
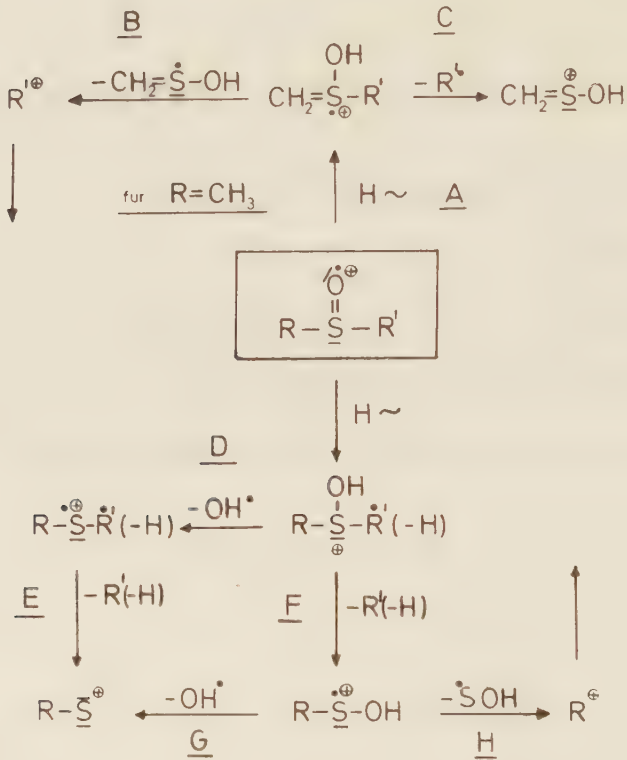


Abb. 2.9 Massenspektrum von DTBSO

Elektronenanregungsenergie 70 eV

Schema 2.1 Allgemeines Zerfallsschema für niedere Alkylsulfoxide



Schritte D - H: gültig für alle Dialkylsulfoxide

Schritte A - C: gültig nur für Alkyl-methyl-sulfoxide

Symmetrische Sulfoxide

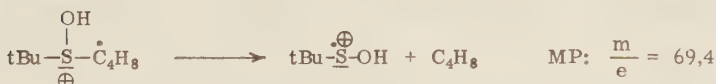
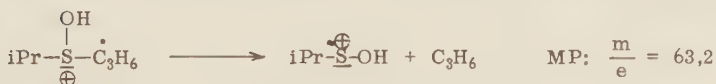
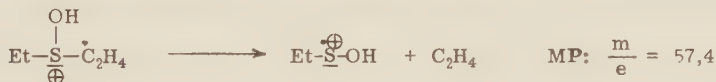
Das Molekülion isomerisiert vor Zerfall unter Wanderung eines Wasserstoffs der Alkylgruppe zum Sauerstoff (Lit. 51). Für die symmetrischen Sulfoxide DESO, DIPSO, DTBSO gelten nur die Wege D - H des Schemas.

Die wichtigsten Schritte des Zerfalls sind

1) die Abspaltung eines Olefins unter Ausbildung eines Sulfensäure-Radikalkations (F):



Dieser Weg wird durch metastabile Peaks (MP) gestützt:



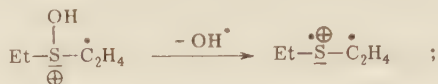
2) der Zerfall des Sulfensäure-Radikalkations in das Alkylkation und $\cdot\text{SOH}$ (H):



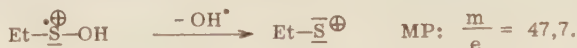
Die Schritte F und H werden in der Literatur (50) für DESO und DIPSO zu einem Schritt zusammengefaßt. Das Auftreten eines metastabilen Peaks für F und H legt es jedoch nahe, daß ein zweistufiger Zerfall mindestens teilweise beteiligt ist.

3) der Weg D:

Dieser Weg wird nur beim unverzweigten DESO beschrieben:



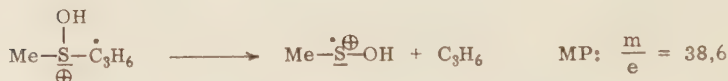
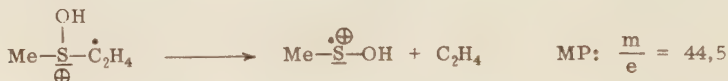
hier gewinnt auch Zerfallsprozeß G an Bedeutung:



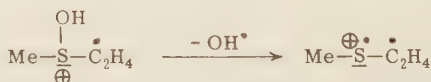
Alkyl-methyl-sulfoxide

Für EMSO, IPMSO und TBMSO gilt das gesamte Zerfallsschema 2.1. Über die Wege D-H können die gleichen Aussagen gemacht werden wie bei den symmetrischen Sulfoxiden:

Die Abspaltung des Olefins aus $\text{Me}-\underset{\oplus}{\text{S}}(\text{OH})-\text{R}'(-\text{H})$ (Weg F) ist bis auf TBMSO die wichtigste Zerfallsreaktion:

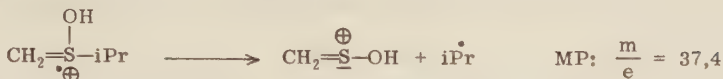


Das entstandene Methansulfensäure-Radikalkation zerfällt ins Methylkation und $\cdot\text{SOH}$. Auch hier findet Prozeß D nur beim Sulfoxid mit dem unverzweigten Äthylrest statt:



Die Wege A bis C wurden unter der Voraussetzung formuliert, daß die H-Wanderung (Prozeß A) generell (auch beim DMSO) vor dem Zerfall des Sulfoxids geschieht, wie in der Literatur (51) angenommen wird. Hiernach kann auch eine Wasserstoffwanderung von der Methylgruppe zum Sauerstoff erfolgen und das entstehende Enolradikalkation des Sulfoxids wahlweise in ein Alkylradikal und ein Methylen-hydroxy-sulfoniumkation oder ein Alkylkation und den entsprechenden Schwefelrest zerfallen.

Der erste Schritt wird durch folgenden metastabilen Peak gestützt:



der zweite durch:



Der zweite Schritt ist bei TBMSO die Hauptzerfallsreaktion.

Verallgemeinernd kann gesagt werden, daß die Olefinabspaltung (Weg F) der dominierende Prozeß ist und mit steigendem Substitutionsgrad an Gewicht gewinnt. Daneben spielt sicher auch die C-S-Bindungsspaltung eine Rolle, leider war für diesen Prozeß außer bei TBMSO kein Nachweis möglich, da entsprechende metastabile Peaks nicht vorhanden waren.

Die Abspaltung von $\cdot\text{OH}$ aus dem am Sauerstoff protonierten Sulfoxid-Radikalkation (Weg D) scheint nur bei den Sulfoxiden mit der Olefinabspaltung konkurrieren zu können, die in α -Stellung unverzweigt sind.

Übereinstimmung mit den Photolysen ergibt sich insoweit, als bei diesen mit steigendem Substitutionsgrad in α -Stellung die Quantenausbeute der Olefinspaltung stark zunimmt gegenüber der α -Spaltung, die viel weniger von der Struktur des Sulfoxids abhängig ist (siehe Kap. 2.3.2.4).

Ob die Umlagerung $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{R}' \longrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{O}-\text{R}'$, die bei Photolysen eine wesentliche Rolle spielt (Kap. 2.4.2.3), hier auch zur Geltung kommt, kann nicht geklärt werden. Verblüffend ist die große Ähnlichkeit der Massenspektren von DIPSO und Propansulfensäure-(2)-isopropylester (Kap. 4.1.4). Vielleicht lagert vor dem Zerfall ein Molekül in das andere um.

2.3.2 Belichtungsprodukte bei direkter Photolyse

2.3.2.1 Belichtungsbedingungen

Die Einstrahlung in die langwelligsten Banden der hier behandelten Sulfoxide ist mit 254 nm möglich, da die Endabsorptionen etwa bei 250 nm (Kap. 2.2.2 Tab. 2.4) liegen.

Hierfür stand ein Srinivasan-Griffin-Reaktor mit Quecksilberniederdrucklampen zur Verfügung. Letztere senden bei 254 nm das fast monochromatische Licht der Quecksilberresonanzlinie aus.

Die Belichtungen erfolgten, wenn nicht anders erwähnt, in zylindrischen Quarzküvetten von etwa 1,8 cm Durchmesser. Die Extinktionskoeffizienten der Sulfoxide bei 254 nm liegen bis auf DTBSO unter zehn (siehe Tab. 2.3). Um unter diesen Umständen Totalabsorption zu erreichen, mußten mindestens 1-2molare Lösungen der Sulfoxide belichtet werden.

Die quantitativen Belichtungen wurden normalerweise bis zu einem Umsatz von 1-2 % geführt, es ergaben sich dann lineare Belichtungsprodukt-Zeitabhängigkeiten und die Absorptionsverhältnisse änderten sich kaum. Bei Belichtungen für qualitative Analysen wurden höhere Umsätze benötigt, die Belichtungslösungen wurden dabei im allgemeinen gelb, teilweise traten Trübungen auf, die Produkt-Zeitabhängigkeitskurven flachten dann deutlich ab.

Acetonitril wurde wegen seiner H-Donoreigenschaften als Lösungsmittel gewählt, da die entstehenden Primärradikale abgetangen werden sollten; das Lösungsmittel ist jedoch im Gegensatz zu früheren Annahmen kein wesentlich besserer Donor als die Sulfoxide (Kap. 2.4.2.4). Die Dissoziationsenergie der $\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$ -Bindung beträgt 86 ± 3 kcal/Mol bei 298°K (Lit. 53).

Alkohole sind als Radikalfänger nicht geeignet, da in ihnen neben dem radikalischen noch ein ionischer Mechanismus abläuft und sie unter den Photolysebedingungen teilweise zu Produkten zersetzt werden, die auch aus den Sulfoxiden gebildet werden. Zudem treten Redoxreaktionen zwischen Sulfoxid und Alkohol auf (Lit. 18,21).

Zur Vermeidung von Löschreaktionen durch Sauerstoff wurden sämtliche Lösungen entgast unter dem eigenen Dampfdruck belichtet; zur Vermeidung von Quecksilber-sensibilisierten Reaktionen wurde in Quecksilber-freien Apparaturen gearbeitet.

2.3.2.2 Qualitative Analyse

Die qualitative Analyse der Belichtungsprodukte wurde bis auf die Sulfonsäuren gaschromatographisch auf verschiedenen Säulen durchgeführt (Kap. 4.3.3.1 und 4.3.3.2), wobei mindestens zwei Säulen verschiedener Polarität zur Identifizierung jedes Produkts herangezogen wurden. Die Sulfonsäuren wurden über ihre Spektren und Derivate nachgewiesen (Kap. 4.3.3.2).

Tabelle 2.6 Belichtungsprodukte bei direkter Belichtung
verschiedener Dialkylsulfoxide mit 254 nm

	EMSO	IPMSO	TBMSO	DESO	DIPSO	DTBSO
CH ₄	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾			
R(+H)	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾
R(-H)	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾	+ ¹⁾
R-R	?	+ ¹⁾ 3)	(R-R' -)	+ ³⁾	+ ¹⁾ 3)	?
CH ₃ OH	-	-	?			
R-OH	?	+ (2)	?	+ (20)	+ ¹⁾	+ ¹⁾
CH ₃ -CHO	?			+ (15)		
CH ₃ -CO-CH ₃		+ (2)	?		+ ¹⁾	+ ¹⁾
R-SH	+ (2)	+ (2)	?	+ (2)	+	?
CH ₃ SH	-	?	?			
R-S-R'	+ (100)	+ (100)	?	+ (100)	+ ¹⁾	+
R-SO ₂ -R'	?	?	?	?	+	?
R-S-S-CH ₃	+ (12)	+ (18)	?			
R-S-S-R	+ (6)	+ (26)	?	+ (80)	+ ¹⁾	+ ¹⁾
R-SO-S-R	?	?	?	-	+	?
R-SO ₂ -S-R	?	?	?	+	+	?
R-SO ₃ H	+ ²⁾	?	?	+	+ ¹⁾	+
CH ₃ -SO ₃ H	+ ²⁾	?	?			

+: qualitative Analyse positiv

R : Alkyl außer CH₃

-: qualitative Analyse negativ

R' : Alkyl einschließlich CH₃

?: Analyse steht noch aus

1) quantitative Analyse in Kap. 2.3.2.3

2) Verhältnis EtSO₃H/CH₃SO₃H = 2,5

3) Spur

Zahlen in Klammern: Flächenprozente im Gaschromatogramm bezogen auf die Fläche
des größten identifizierten Peaks = 100 %

Es wurden die in der Tabelle 2.6 aufgeführten Produkte gefunden. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind Flächenprozent im Gaschromatogramm bezogen auf die Fläche des größten identifizierten Peaks (= 100 %). Diese Werte sind mit großen Fehlern behaftet (bis zu 50 % bei kleinen Werten) und sollen nur als semiquantitative Richtwerte bei den Sulfoxiden dienen, bei denen keine exakten quantitativen Analysen durchgeführt wurden. Die Gase wurden gesondert analysiert und bei allen Sulfoxiden quantitativ bestimmt.

Methanol wurde bei keinem Sulfoxid mit Methylgruppe gefunden. Weiterhin negativ war die Probe auf tert-Butyl-methylsulfid und Methan bei DTBSO-Belichtungen (Kap. 2.4.2.7).

2.3.2.3 Quantenausbeuten der Photolyseprodukte

Die zur Bestimmung der Quantenausbeuten nötige Messung der absoluten Lichtintensität im Srinivasan-Griffin-Reaktor wurde mit dem Eisenoxalat-Aktinometer durchgeführt (Lit. 45).

Für DIPSO und DTBSO wurden die Produktquantenausbeuten aus den Zeit-Umsatzkurven ermittelt.

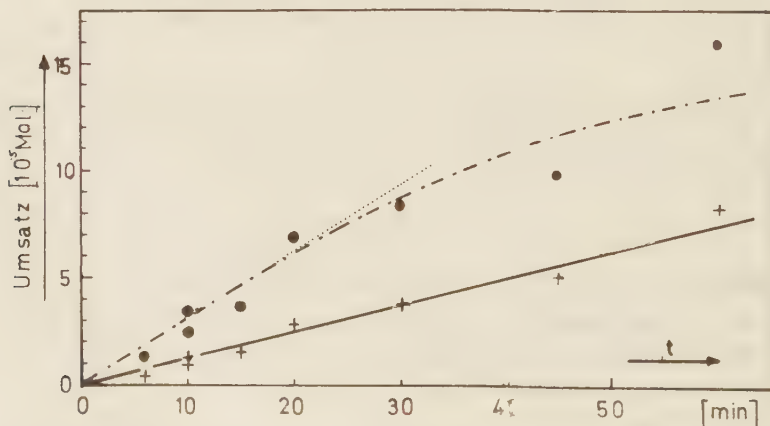


Abb. 2.10 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm

Zeitabhängigkeit der Produktbildung (+ —) Propan, (• - · - ·) Propen
(·····) Tangente an Propenkurve, Srinivasan-Griffin-Reaktor
9,5 ml Lösung in CH_3CN , $c = 1,0 \text{ Mol/l}$

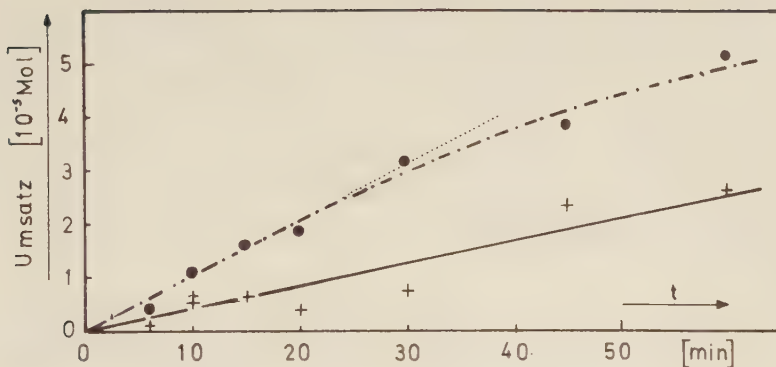


Abb. 2.11 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm
 Zeitabhängigkeit der Produktbildung (+ —) Aceton, (• - - -) iPr₂S
 (.....) Tangente an iPr₂S-Kurve Srinivasan-Griffin-Reaktor
 9,5 ml Lösung in CH₃CN c = 1,0 Mol/l

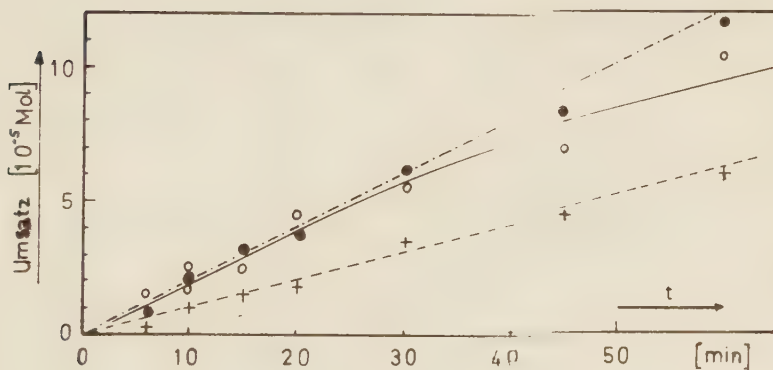


Abb. 2.12 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm
 Zeitabhängigkeit der Produktbildung (+ - - -) iPrOH, (• - - -) iPr₂S₂,
 (o —) Säure Srinivasan-Griffin-Reaktor
 9,5 ml Lösung in CH₃CN, c = 1,0 Mol/l

Wie aus Abb. 2.10 bis 2.12 ersichtlich, sind bei DIPSO die Produktmengen von Propan, Aceton, Isopropanol und Isopropyldisulfid linear von der Zeit abhängig; bis auf Aceton war die Linearität der Geraden laut Regressionsrechnungen (Lit. 80,81) mit mehr als 99,9 % Wahrscheinlichkeit gesichert. Bei Propen, Isopropylsulfid und "Säure" (bestehend aus Propansulfonsäure-(2) und einer nicht identifizierten Säure, wahrscheinlich Propan-sulfinsäure-(2)) flacht die Kurve mit der Zeit merklich ab, obwohl die Photolysen nur bis zu differentiellen Umsätzen durchgeführt wurden. Nach 60 Min. waren 4 % des Sulfoxids zersetzt.

Aus den Steigungen der Geraden können direkt die Quantenausbeuten der Produkte ermittelt werden, im Falle nichtlinearen Verlaufs erhält man als Näherung die Quantenausbeuten aus dem Anstieg der Tangenten an die Kurven im Nullpunkt.

Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 2.7. Zusätzlich in die Tabelle aufgenommen ist die in Einzelmessungen bestimmte Quantenausbeute von 2,3-Dimethylbutan (DMB).

Tabelle 2.7 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse einmolarer Lösungen von DIPSO in Acetonitril

Produkt	Quantenausbeute $\cdot 10^2$
Propan	4,1
Propen	9,1
Aceton	1,1
Isopropanol	3,0
Isopropylsulfid	3,1
Isopropyldisulfid	5,6
"Säure"	5,6
2,3-Dimethylbutan	0,4

Srinivasan-Griffin-Reaktor 9,5 ml Belichtungslösung 254 nm

Die Quantenausbeuten, die durch die Tangentenmethode gewonnen wurden, sind Mindestwerte. Die Kurven entspringen möglicherweise mit einer größeren Steigung dem Nullpunkt, was besonders beim Propen deutlich wird.

Das Verhältnis Propen/Propan fällt in den ersten Belichtungsminuten am stärksten (Abb. 2.13). Bei linearen Zeit-Umsatzabhängigkeiten beider Produkte sollte es konstant sein. Dieses Verhältnis ist am genauesten bestimmbar und damit genauer als die

Quantenausbeuten, da es durch direkte Vermessung im Chromatogramm ermittelt wird und keine Bezugssubstanzen nötig sind. Damit ist ein Großteil individueller und apparativer Fehler ausgeschlossen.

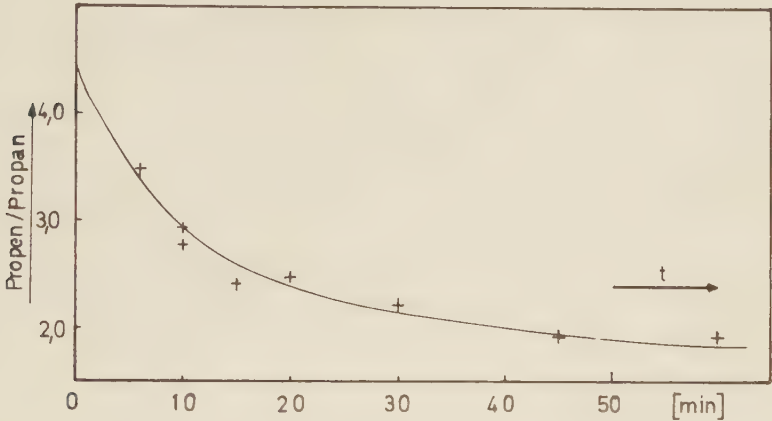


Abb. 2.13 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm

Zeitabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses, Srinivasan-Griffin-Reaktor, 9,5 ml Lösung in CH_3CN , $c = 1,0 \text{ Mol/l}$.

Die Produkt-Zeitfunktionen für DTBSO sind in Abb. 2.14 und 2.15 dargestellt.

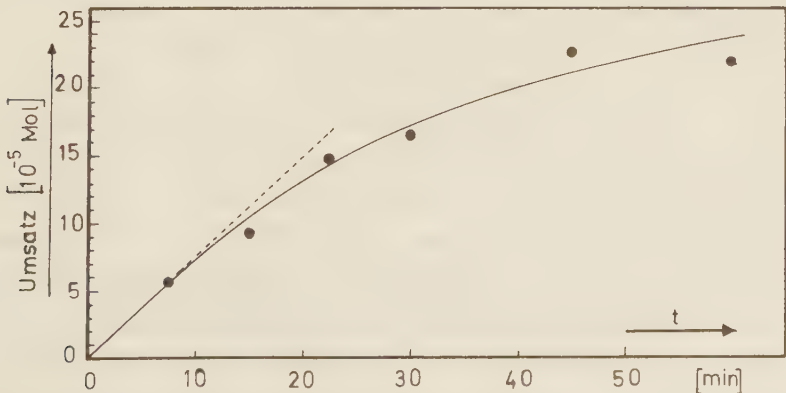


Abb. 2.14 DTBSO direkte Photolyse bei 254 nm Zeitabhängigkeit der Isobutenbildung, Srinivasan-Griffin-Reaktor, 10 ml Lösung in CH_3CN , $c = 0,065 \text{ Mol/l}$.

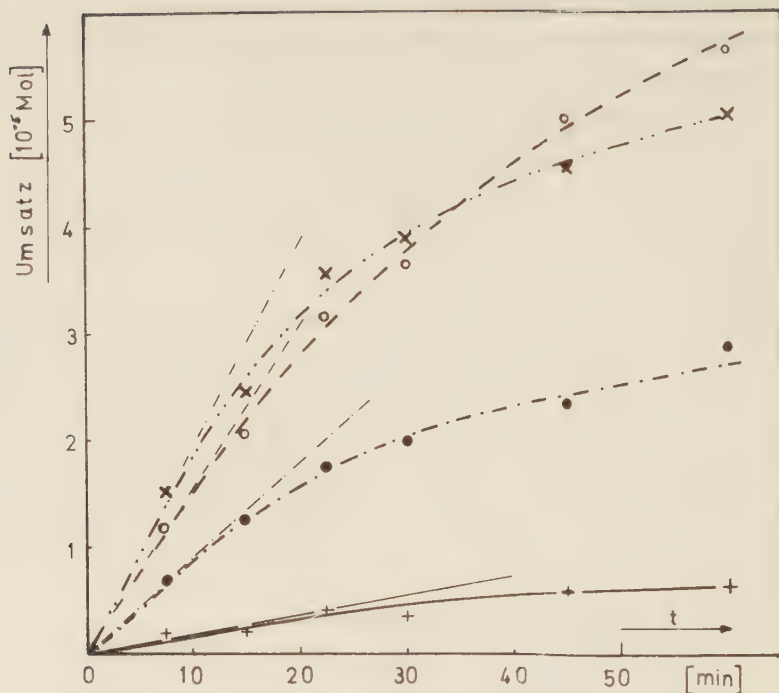


Abb. 2.15 DTBSO direkte Photolyse bei 254 nm
 Zeitabhängigkeit der Produktbildung
 (+ —) Aceton, (* - - - -) t-BuOH
 (o ---) Isobutan, (x - - - -) tBu₂S₂
 Srinivasan-Griffin-Reaktor
 10 ml Lösung in CH₃CN c = 0,065 Mol/l

Wegen des etwa achtmal höheren Extinktionskoeffizienten mußte mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden. Dies hatte zur Folge, daß die Lösungen stärker zersetzt werden mußten, um zu gut meßbaren Produktmengen zu kommen. Da die Umsätze nicht mehr differentiell waren (bis zu 50 % Zersetzung), sind die Produkt-Zeitkurven gekrümmt und die Quantenausbeuten mußten durch Anlegen von Tangenten durch den Nullpunkt bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.8 zusammengefaßt.

Tabelle 2.8 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse 0,065molarer Lösungen von DTBSO in Acetonitril

Produkt	Quantenausbeute $\cdot 10^2$
Isobutan	4,4
Isobuten	21,0
Aceton	0,5
tert-Butanol	2,5
tert-Butyldisulfid	5,5

Srinivasan-Griffin-Reaktor, 10 ml Belichtungslösung, 254 nm.

Auch bei diesem Sulfoxid zeigt sich eine, wenn auch verwaschene, Abnahme des Olefin/Alkanverhältnisses mit anwachsender Zeit (siehe Abb. 2.16).

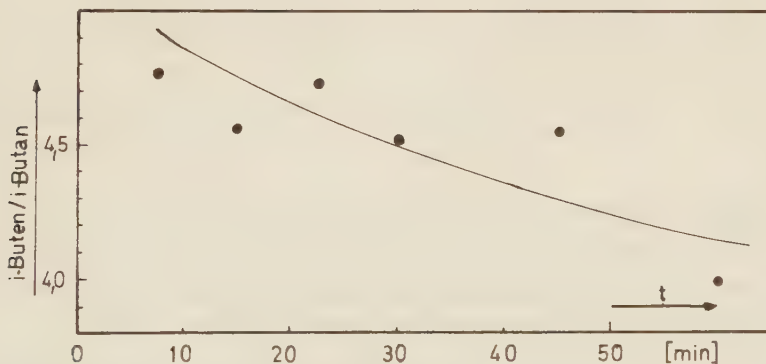


Abb. 2.16 DTBSO direkte Photolyse bei 254 nm
Zeitabhängigkeit des Isobuten/Isobutan-Verhältnisses,
Srinivasan-Griffin-Reaktor, 10 ml Lösung in CH_3CN ,
 $c = 0,065 \text{ Mol/l}$.

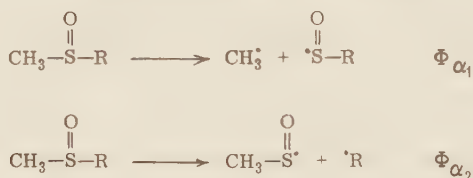
Nachdem die zeitliche Abhängigkeit der Photolyseprodukte bei einem thermisch und photochemisch stabileren und dem thermisch und photochemisch labilsten Sulfoxid (DIPSO bzw. DTBSO) dieser Versuchsreihe bekannt war, wurden die Quantenausbeuten der Sulfoxide EMSO, IPMSO, TBMSO und DESO bestimmt. Hierzu wurden Einzelmessungen bei so kleinem Gesamtumsatz (gemessen als Summe aller gasförmigen Produkte)

durchgeführt, daß man sich sicher im linearen Teil der (nicht gemessenen) Produkt-Zeitkurve befand. Die Zersetzung der Sulfoxide lag durchweg unter 1 %.

Bei diesem Zersetzungsgrad machen sich Absorption durch Zersetzungsprodukte und Photolyse derselben noch nicht bemerkbar. Es wurden nur die entstehenden Gase bestimmt, da sie direkt aus den Primärprodukten entstehen. Die Werte befinden sich in Tabelle 2.9. Eine Belichtung von DIPSO wurde zusätzlich in diese Tabelle aufgenommen, da sie in ihren Bedingungen am ehesten mit den Belichtungen der anderen Sulfoxide übereinstimmt. Die Quantenausbeuten für DIPSO sind ungenauer als die Werte in Tabelle 2.7, eignen sich jedoch gut zum Vergleich mit den anderen Sulfoxiden.

2.3.2.4 Diskussion der Quantenausbeuten

Die exakte Bestimmung der Quantenausbeuten der α -Spaltung:



bereitet Schwierigkeiten für Φ_{α_2} , da die Primärradikale zum Sulfenester rekombinieren können und die durch Zerfall dieses Esters entstehenden Produkte auch auf anderen Wegen gebildet werden können (siehe Kap. 2.4.2). Deshalb wird $\Phi_{\alpha_2} = \Phi_{\text{RH}}$ gesetzt, was die minimal mögliche Quantenausbeute der α_2 -Spaltung bedeutet.

Bei den unsymmetrischen Sulfoxiden bleibt Φ_{α_1} ($= \Phi_{\text{CH}_4}$) weit hinter Φ_{α_2} zurück und zwar umso mehr, je verzweigter der zweite Alkylrest ist:

	EMSO	IPMSO	TBMSO
Φ_{Methan}			
Φ_{Alkan}	0,1	0,03	0,016

Die Quantenausbeuten $\Phi_{\alpha_2} = \Phi_{\text{RH}}$ bleiben bis auf TBMSO und DTBSO etwa konstant bei $\sim 0,02$, bei den letzteren sind sie mit etwa 0,05 merklich höher.

Tabelle 2.9 Produktquantenausbeuten bei direkter Photolyse von Lösungen der Alkylsulfoxide in Acetonitril

	c	Z	Φ_{CH_4}	Φ_{RH}	$\Phi_{R(-H)}$	$\frac{\Phi_{R(-H)}}{\Phi_{RH}}$
EMSO	1,7	0,05	0,002	0,020	0,0057	0,29
IPMSO	1,2	0,09	0,0004	0,014	0,019	1,4
TBMSO	1,1	0,7	0,0008	0,049	0,21	4,2
DESO	1,1	0,1		0,019	0,020	1,07
DIPSO	1,0	0,4		0,029	0,091	3,15
DTBSO	0,07	11		0,046	0,22	4,78

c: Konzentration (Mol/l)

Z: Zersetzung (in % des Sulfoxids)

Φ_{CH_4} : Quantenausbeute Methan

Φ_{RH} : " Alkan (ohne Methan)

$\Phi_{R(-H)}$: " Alken

Belichtungsdauer: 10 min., 254 nm, Volumen der Lösung: 10 ml

Srinivasan-Griffin-Reaktor

Viel deutlicher ändert sich die Quantenausbeute der Olefinbildung. Bei den unsymmetrischen Sulfoxiden nimmt sie mit zunehmendem Verzweigungsgrad fast um das 40fache, bei den symmetrischen um etwa das 10fache zu. Dies ist ein Mindestwert, da der Wert für DTBSO bei einmolarer Lösung sicher größer wäre, weil die Olefinquantenausbeuten mit zunehmender Konzentration wachsen (siehe Kap. 2.4.1.1, 2.4.1.5).

Zum Vergleich der Alkyl-methyl- mit den symmetrischen Sulfoxiden gleicher Alkylgruppe (EMSO mit DESO u.s.w.) eignen sich am besten die Quotienten $\Phi_{Alken}/\Phi_{Alkan}$, da bei diesen Werten statistische Korrekturen wegen der Anzahl der Protonen nicht nötig sind.

Die Olefinbildung ist laut Tabelle 2.9 bei den symmetrischen Sulfoxiden gegenüber den unsymmetrischen oft um mehr als das Doppelte begünstigt. Für TBMSO/DTBSO gilt dies nur scheinbar nicht, da die Konzentrationen der untersuchten Lösungen zu verschieden sind.

Bei Versuchen, bei denen die hier behandelten Sulfoxide unter exakt gleichen Bedingungen (gleiche Konzentration, gleiche Belichtungsdauer) untersucht wurden, bei denen jedoch die Konzentrationen nicht zur Totalabsorption und damit zur Quantenausbeutebestimmung ausreichen, wurden folgende Alken/Alkan-Verhältnisse gemessen:

EMSO	DESO	IPMSO	DIPSO	TBMSO	DTBSO
0,21	0,35	1,0	2,3	2,5	5,0

Konzentration: 0,12 Mol/l, Lösungsmittel: Acetonitril

Belichtungsdauer: 6 min, Wellenlänge: 254 nm

Srinivasan-Griffin-Reaktor

Bei Thermolysen von Sulfoxiden ist bekannt, daß sie sich mit zunehmender Verzweigung in α -Stellung leichter zersetzen. In einem konzertierten Mechanismus, der eine stark gedehnte, polarisierte C-S-Bindung aufweist, werden bevorzugt Olefine und Sulfensäuren gebildet. Die stärkere Zersetzung verzweigter Sulfoxide wird auf sterische Effekte zurückgeführt (Lit. 7a). Sterische Effekte spielen bei der photolytischen Zersetzung sicher auch eine Rolle, inwieweit sie das Verhältnis Olefin/Alkan beeinflussen können, ist noch unklar.

2.4 Mechanistische Untersuchungen

2.4.1 Mechanismen für die Primärschritte bei DIPSO-Belichtungen

2.4.1.1 Meßergebnisse

Da die Bildung von Propen und Propan direkt auf die Primärschritte folgt (Kap. 2.4.2.2), ist die Auswertung der quantitativen Ergebnisse bei diesen Gasen am ehesten dazu geeignet, die Primärschritte zumindest teilweise zu entschlüsseln.

Die folgenden Fakten werden im nächsten Kapitel in die Entwicklung des Mechanismus eingearbeitet:

- 1) Der Zerfall der Sulfoxidmolekel erfolgt mit ziemlicher Sicherheit aus dem Singulettzustand, für DMSO ist es erwiesen (siehe Kap. 2.2.3).
- 2) Propen wird zum größten Teil auf einem Weg gebildet, bei dem keine freien Radikale auftreten (siehe Kap. 2.4.2.2).

Tabelle 2.10 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm; Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseproduktmengen

c	[Mol/l]	0,260	0,555	0,980	2,02	2,90	3,85	5,42	7,53
nPropan $\cdot 10^2$	[mMol]	1,1	1,5	1,6	1,8	2,1	1,9	1,7	1,9
nPropen $\cdot 10^2$	[mMol]	2,4	3,1	3,6	5,1	6,6	7,6	7,6	10,4
nDMB $\cdot 10^3$	[mMol]	0,66	0,84	1,4	2,1	1,9	2,2	1,9	2,6
$\Phi_{\text{Propan}} \cdot 10^2$				3,7	4,3	5,0	4,4	3,9	4,4
$\Phi_{\text{Propen}} \cdot 10^2$				8,5	11,8	15,4	17,7	17,7	24,2
$\Phi_{\text{DMB}} \cdot 10^3$				3,2	4,9	4,3	5,2	4,4	6,0
$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}}$		2,18	2,09	2,29	2,74	3,10	4,02	4,52	5,46
$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{DMB}}}$		35,6	36,9	26,4	23,9	35,5	33,9	40,0	40,4

c: Konzentration des Sulfoxids; n. Molmenge; DMB: 2,3-Dimethylbutan; Φ : Quantenausbeute;
 Belichtetes Volumen: 5 ml; Lösungsmittel: Acetonitril; Wellenlänge: 254 nm; Belichtungsdauer: 30 min.;
 Lichtintensität: 0,43 mE in 30 min. auf 5 ml; Srinivasan-Griffin-Reaktor.

- 3) Das Verhältnis Propen/Propan nimmt mit zunehmender Belichtungszeit ab, bei $t = 0$ wird etwa ein Verhältnis von 4,5 erreicht, bei langen Zeiten nähert sich der Wert asymptotisch etwa 1,8-1,9 (Abb. 2,13, Kap. 2.3.2.3).
- 4) Die Quantenausbeute der Propenbildung nimmt wahrscheinlich mit zunehmender Zeit ab, ein genauer Funktionstyp ist nicht zu erkennen, da die Werte zu stark streuen (siehe Abb. 2.17).
- 5) Die Quantenausbeute der Propanbildung bleibt bei zunehmender DIPSO-Konzentration konstant, während die von Propen stark und die von DMB schwach linear mit der Konzentration zunehmen (siehe Tabelle 2.10 und Abb. 2.18). Dementsprechend nimmt das Verhältnis Propen/Propan linear mit der Konzentration zu (Abb. 2.19).

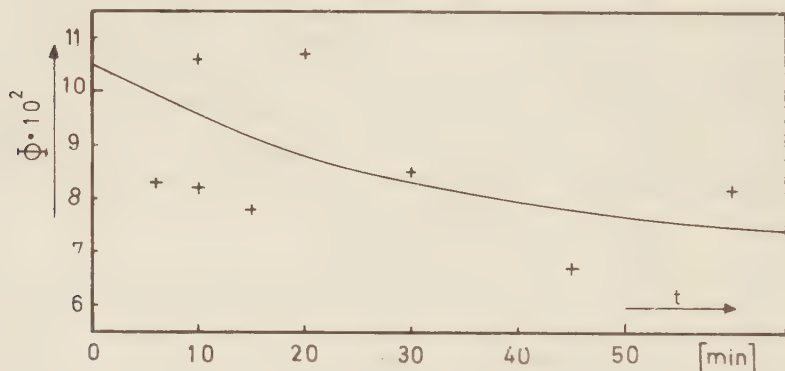


Abb. 2.17 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm
Zeitabhängigkeit der Propenquantenausbeute
Srinivasan-Griffin-Reaktor
9,5 ml Lösung in CH_3CN , $c = 1,0 \text{ Mol/l}$

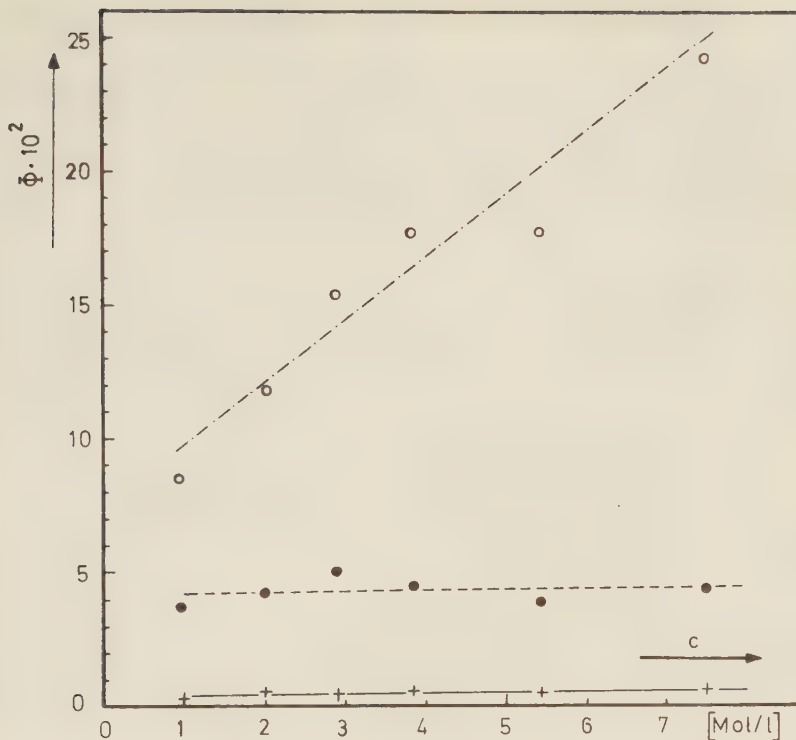


Abb. 2.18 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm

Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten

(+ —) 2,3-Dimethylbutan, (*---) Propan, (o -·-·) Propen

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 5 ml Lösung in CH_3CN

Belichtungsdauer: 30 min

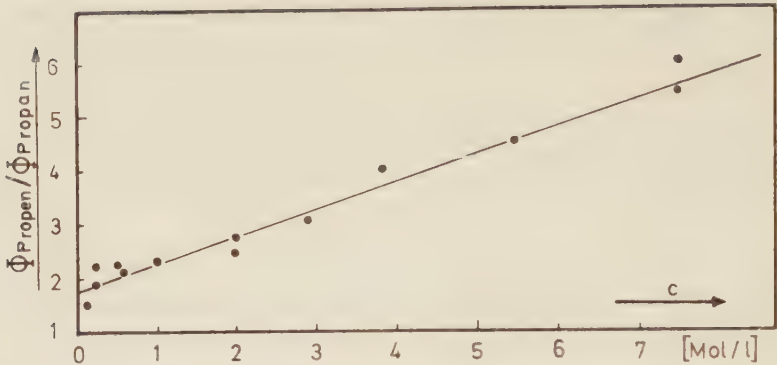


Abb. 2.19 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm
 Konzentrationsabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses
 Srinivasan-Griffin-Reaktor; 5 ml Lösung in CH_3CN
 Belichtungsdauer: 30 min

Ab $\sim 1 \text{ Mol/l}$ herrscht in den Küvetten Totalabsorption, ab dieser Konzentration aufwärts ist es erst sinnvoll Quantenausbeuten zu berechnen. Für die Messung der Abhängigkeit des Verhältnisses Propen/Propan von der Konzentration ist Totalabsorption nicht notwendig, hierfür standen noch Werte älterer Messungen zur Verfügung.

Die Gerade für Propan hat einen Anstieg von $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und schneidet die Ordinate bei $4,1 \cdot 10^{-2}$. Die Propengerade steigt mit $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ an und schneidet bei $7,5 \cdot 10^{-2}$ die Ordinate. Laut Varianzzerlegung (Lit. 80,81) ist der Korrelationsfaktor $r = 0,981$; bei vier Freiheitsgraden ist die Wahrscheinlichkeit der Linearität $> 99,9\%$.

Bei DMB haben die Größen folgende Werte:

Anstieg: $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, Abschnitt: $3,6 \cdot 10^{-3}$.

Die genaueste Gerade ergibt sich für das Verhältnis $\Phi_{\text{Propen}} / \Phi_{\text{Propan}}$:

Anstieg: $0,50 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, Abschnitt: 1,77

Bei einem Korrelationsfaktor von 0,981 und 13 Freiheitsgraden hat die Wahrscheinlichkeit der Linearität einen Wert 99,9 %.

2.4.1.2 Aufstellung der Mechanismen

Als logische Konsequenz der Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung ist zu folgern, daß Propen in zwei Prozessen gebildet werden muß: erstens in einem bimolekularen und zweitens in einem monomolekularen. Der letztere muß gefordert werden, da ansonsten bei unendlicher Verdünnung die Propenquantenausbeute und das Verhältnis $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ gegen Null gehen müßten.

Weiterhin sinkt das Propen/Propan-Verhältnis mit steigender Belichtungsdauer bis zu einem Grenzwert von etwa 1,8 ab. Die zeitliche Abnahme von Quantenausbeuten kann durch die Bildung eines bisher nicht identifizierten Produkts X gedeutet werden, das

- 1) Licht absorbiert und es damit dem Sulfoxid wegnimmt,
- oder das
- 2) einen elektronisch angeregten Zustand löscht.

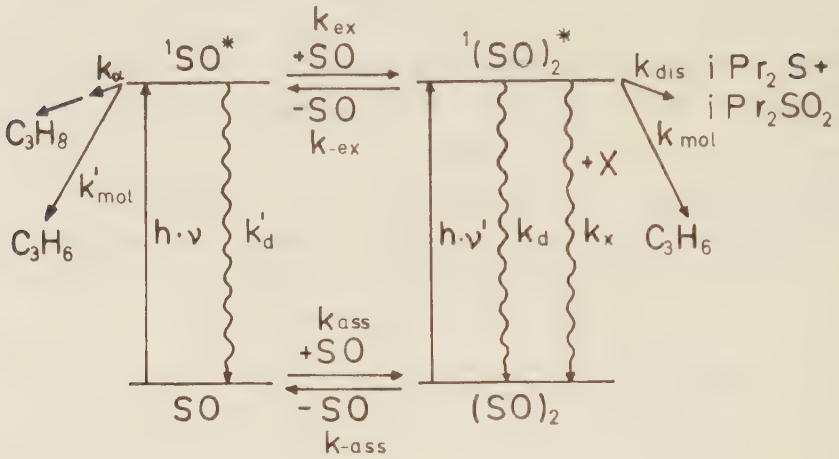
zu 1): Diese Erklärung kann nicht richtig sein, da in diesem Falle alle Quantenausbeuten gleichmäßig sinken und sich das Verhältnis Propen/Propan mit der Zeit nicht ändert.

zu 2): Es darf nur ein Zustand gelöscht werden, aus dem allein Propen gebildet wird, denn gemeinsames Löschen der Propen- und Propanbildung führt nicht zu einer zeitlichen Änderung des Propen/Propan-Verhältnisses.

Es muß daher gefordert werden, daß bei Belichtung zwei elektronisch angeregte Zustände erreicht werden; aus einem zerfällt das Molekül ausschließlich in Propen und Sulfensäure, wobei der geschwindigkeitsbestimmende bimolekulare Prozeß der Zerfall oder diesem vorgeschaltet ist; aus dem anderen zerfällt es zusätzlich in Isopropyl- und Sulfinylradikal.

Bei der Neigung der Sulfoxide zur Assoziatbildung mit sich selbst (Kap. 2.1.2) ist prinzipiell die Anregung des Monomeren wie auch des Dimeren möglich.

Folgendes allgemeines Reaktionsschema kann aufgestellt werden:



$\text{SO}, (\text{SO})_2$: monomeres bzw. dimeres Sulfoxid

${}^1\text{SO}^*, {}^1(\text{SO})_2^*$: erste angeregte Singulettzustände des Mono- bzw. Dimeren

X: bei der Photolyse gebildete Löschsubstanz

k_{ass} : Geschwindigkeitskonstante der Assoziatbildung

$k_{-\text{ass}}$: " des Assoziatzersfalls

k_{ex} : Bildungskonstante des angeregten Dimeren

$k_{-\text{ex}}$: Zerfallskonstante des angeregten Dimeren

k_d, k'_d : strahlungslose Desaktivierungen

k_α : Geschwindigkeitskonstante der α -Spaltung

$k_{\text{mol}}, k'_{\text{mol}}$: " der Propenbildung

k_{dis} : " der Disproportionierung

k_x : Löschkonstante für internen Löcher X

X und k_x tragen der Zeitabhängigkeit Rechnung. Da nur differentielle Umsätze durchgeführt werden, kann die Gleichung

$$\frac{dc_x}{dt} = k_x \cdot c_1(\text{SO})_2^*$$

vereinfacht werden:

$$c_X = k_X \cdot c_1(\text{SO})_2^* \cdot t \quad (1)$$

Da wegen der "steady-state"-Bedingungen $c_1(\text{SO})_2^*$ konstant ist, besteht eine direkte Proportionalität zwischen den unter diesen Bedingungen einzigen Variablen c_X und t .

k_d und k'_d sind notwendig, da die Quantenausbeuten der Produktbildung $\ll 1$ sind (Tabelle 2.7 Kap. 2.3.2.3), und damit strahlungslos desaktivierende Prozesse vorherrschend sein müssen.

Propan wird hier nur aus dem angeregten Monomeren gebildet, Propen aus beiden angeregten Spezies.

k_α , die Geschwindigkeitskonstante der α -Spaltung, ist in etwa der Geschwindigkeitskonstanten der Propanbildung proportional:

$$k_{\text{prop}} = \delta \cdot k_\alpha \quad (2)$$

Daß ein bestimmter Bruchteil δ der entstehenden Isopropylradikale in Propan übergeht, ist näherungsweise richtig, da von Acetonitril und DIPSO etwa gleich gut Wasserstoff abstrahiert werden kann (siehe Kap. 2.4.2.4). Dann ändern sich die H-Donoreigenschaften des das Radikalpaar umgebenden Lösungsmittelkäfigs bei Konzentrationserhöhung nicht wesentlich und das Verhältnis Abstraktion zu Sulfensäureesterbildung bleibt konstant.

Die Disproportionierung des Sulfoxids zu Sulfid und Sulfon, ein bisher nur qualitativ untersuchter Prozeß, macht sich nur bei hohen Konzentrationen und langen Belichtungsdauern bemerkbar. Es wird versuchsweise angenommen, daß sie aus dem Zustand erfolgt, aus dem auch die bimolekulare Propenbildung resultiert, mit dieser aber nur schlecht konkurrieren kann.

Der Anteil α des von der Lösung absorbierten Lichtes I_{Abs} , der das Monomere anregt, berechnet sich nach:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}}}{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}} + \epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot c_{(\text{SO})_2}} \quad (3)$$

ϵ = Extinktionskoeffizient

c = Konzentration

der Anteil β , der das Dimere anregt, ist

$$\beta = \frac{\epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot c_{(\text{SO})_2}}{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}} + \epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot c_{(\text{SO})_2}} \quad (4)$$

Mit
$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_{(\text{SO})_2}}{c_{\text{SO}}^2} = \frac{k_{\text{ass}}}{k_{-\text{ass}}} \quad (5)$$

ergibt sich:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}}}{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}} + \epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot c_{\text{SO}}^2} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{\epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot c_{\text{SO}}^2}{\epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}} + \epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot c_{\text{SO}}^2} \quad (7)$$

Da α und β bei obigem Reaktionsschema und jeder Vereinfachung desselben, die die Anregung des Grundzustandsassoziats nicht ausschließt, als Faktoren in der Quantenausbeute der Produkte erscheinen, sind prinzipiell als eine Voraussetzung nur dann Geraden ($\hat{=}$ Versuchsergebnisse) zu erreichen, wenn

$\epsilon_{(\text{SO})_2} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot c_{\text{SO}}^2 \ll \epsilon_{\text{SO}} \cdot c_{\text{SO}}$, d.h. wenn $\epsilon_{\text{SO}} \sim \epsilon_{(\text{SO})_2}$ und $K_{\text{Ass}} \ll 1$ sind bei einer Konzentration des Sulfoxids $c_{\text{SO}} \sim 1$ bis 7 Mol/l.

Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich (6) zu:

$$\alpha \approx 1 \quad (8)$$

und (7) wird:

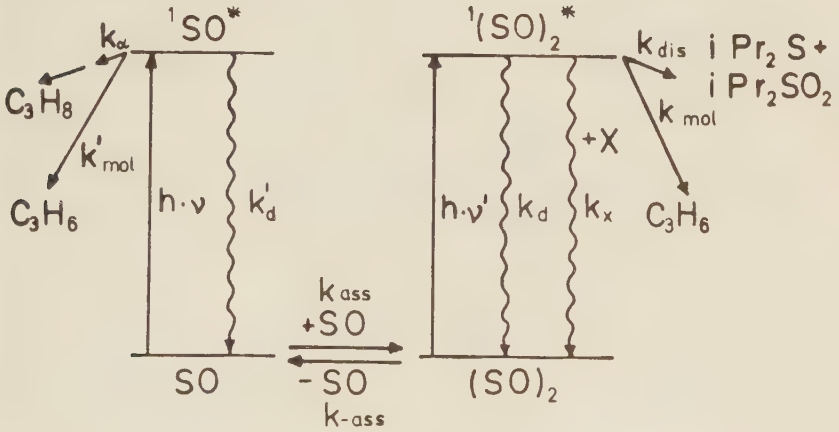
$$\beta = \frac{\epsilon_{(\text{SO})_2}}{\epsilon_{\text{SO}}} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot c_{\text{SO}} \quad (\beta \ll 1). \quad (9)$$

Die Assoziation muß also immer als gering angesehen werden, was für die Lösungen von Sulfoxiden in Acetonitril auch nachgewiesen ist (Kap. 2.1.2, Lit. 39). Ein Problem ist nur, inwieweit dies auch für konzentrierte Lösungen gilt. Plausibel wäre eine geringere Assoziationstendenz beim DIPSO gegenüber dem DMSO wegen der sterisch anspruchsvolleren Alkylgruppen des ersteren.

Zur Erzielung von Linearität bei den Gleichungen, die die Konzentrationsabhängigkeit beschreiben, reichen diese Annahmen noch nicht aus, es müssen weitere Vereinfachungen getroffen werden:

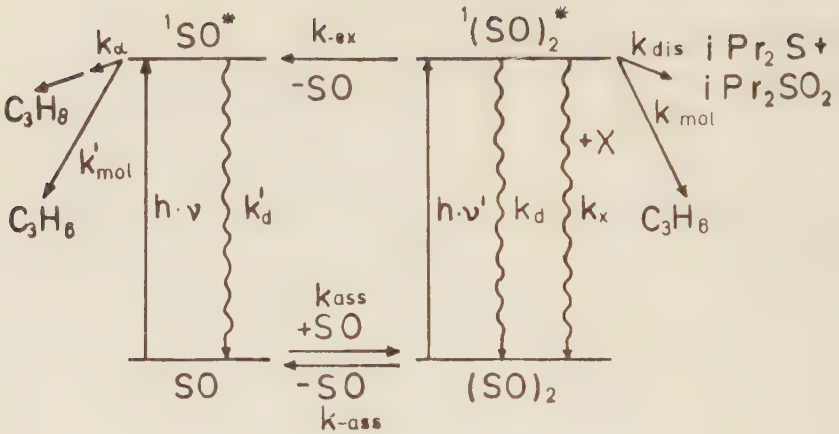
Geraden werden erzielt, wenn:

Fall 1: $k_{\text{ex}} = k_{-\text{ex}} = 0$



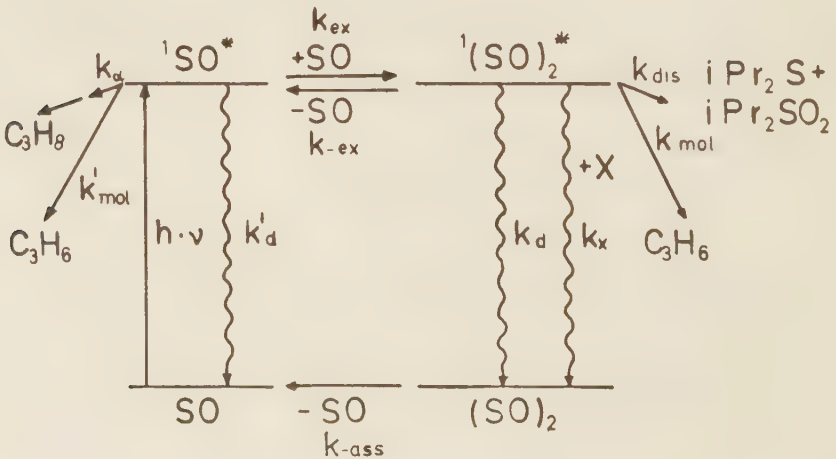
Dieser Fall scheidet von vornherein aus, da nicht einzusehen ist, warum zwischen angeregtem Assoziat und angeregtem Monomeren kein Gleichgewicht bestehen darf, zumindest muß das angeregte Assoziat zerfallen können.

Fall 2: $k_{\text{ex}} = 0$



Hier wird angenommen, daß das angeregte Assoziat dissoziativ ist, ein Prozeß zum Propen damit erfolgreich konkurriert, letzteres aber nicht durch Anlagerung eines Sulfoxidmoleküls an das angeregte Monomere gebildet werden kann. Dieser Fall wird genauer berechnet.

Fall 3: $k_{\text{ass}} \approx 0$ $k_{-\text{ass}} \neq 0$



In diesem Fall wird angenommen, daß die Assoziation so gering ist, daß die Anregung des Assoziats für die Produktverteilung keine Rolle spielt. Dagegen kann das angeregte Assoziat durch Stoß eines angeregten mit einem nicht angeregten Monomeren gebildet werden (Excimerenbildung Lit. 54). Der entsprechende $(\text{SO})_2$ -Grundzustand ist dann dissoziativ ($k_{-\text{ass}}$). Auch dieser Fall wird genauer besprochen.

2.4.1.3 Formulierung der Gleichungen zu Fall 2

Annahmen:

- 1) Die Assoziation ist gering: $K_{\text{Ass}} \ll 1$.
- 2) Das angeregte Molekül neigt nicht zur Assoziatbildung: $k_{\text{ex}} = 0$.
- 3) Es erfolgt Löschung von $^1(\text{SO})_2^*$ durch X.
- 4) $\epsilon_{(\text{SO})_2}$ ist bei 254 nm nicht wesentlich größer als der des monomeren Sulfoxids (höchstens 10-50fach).
- 5) Es herrschen steady-state-Bedingungen ($\hat{=}$ Die Konzentration der intermediären Produkte ist während der Belichtung konstant Lit. 45).

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

$$(k_{\alpha} + k'_{\text{mol}} + k'_{\text{d}})^{-1} = \tau_{\text{SO}} \quad (10)$$

$$(k_{\text{mol}} + k_{\text{d}} + k_{\text{x}} \cdot c_{\text{x}} + k_{-\text{ex}} + k_{\text{dis}})^{-1} = \tau_{(\text{SO})_2} \quad (11)$$

$\tau_{\text{SO}}, \tau_{(\text{SO})_2}$ = wahre Lebensdauern von $^1\text{SO}^*$ und $^1(\text{SO})_2^*$.

Damit ergibt sich unter Einbeziehung von (2):

$$\Phi_{\text{Propan}} = \delta \cdot \Phi_{\text{iPr}^{\bullet}} = (\alpha + k_{-\text{ex}} \cdot \beta \cdot \tau_{(\text{SO})_2}) \cdot \tau_{\text{SO}} \cdot \delta \cdot k_{\alpha} \quad (12)$$

$$\Phi_{\text{Propen}} = k'_{\text{mol}} \cdot (\alpha + k_{-\text{ex}} \cdot \beta \cdot \tau_{(\text{SO})_2}) \cdot \tau_{\text{SO}} + \beta \cdot k_{\text{mol}} \cdot \tau_{(\text{SO})_2} \quad (13)$$

$\Phi_{\text{Propan}}, \Phi_{\text{Propen}}$: Quantenausbeuten der Gase

$\Phi_{\text{iPr}^{\bullet}}$: (rechnerische) Quantenausbeute an Isopropylradikalen.

Da der Ausdruck $k_{-ex} \cdot \beta \cdot \tau_{(SO)_2}$ klein gegen $\alpha = 1$ (siehe Gleichung (6)-(9)) ist

$$\left(k_{-ex} \cdot \beta \cdot \tau_{(SO)_2} = \frac{\varepsilon_{(SO)_2}}{\varepsilon_{SO}} \cdot K_{Ass} \cdot c_{SO} \cdot \frac{k_{-ex}}{k_{mol} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{-ex} + k_{dis}} \right),$$

$\sim 1-10 \quad \ll 1 \quad 1-7 \quad \ll 1$

wird vereinfacht:

$$\Phi_{Propan} = \delta \cdot k_{\alpha} \cdot \tau_{SO} \quad (14)$$

$$\Phi_{Propen} = k'_{mol} \cdot \tau_{SO} + \frac{\varepsilon_{(SO)_2}}{\varepsilon_{SO}} \cdot K_{Ass} \cdot k_{mol} \cdot \tau_{(SO)_2} \cdot c_{SO} \quad (15)$$

$$\frac{\Phi_{Propen}}{\Phi_{Propan}} = \frac{k'_{mol}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{mol}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{\tau_{(SO)_2}}{\tau_{SO}} \cdot \frac{\varepsilon_{(SO)_2}}{\varepsilon_{SO}} \cdot K_{Ass} \cdot c_{SO} \quad (16)$$

Die Gleichungen (14), (15), (16) sind mit den Meßergebnissen für die Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseprodukte vereinbar:

Φ_{Propan} ist konzentrationsunabhängig,

Φ_{Propen} und $\Phi_{Propen}/\Phi_{Propan}$ nehmen linear mit der Konzentration zu.

Zur Ermittlung der Gleichungen für die Zeitabhängigkeit müssen die Ausdrücke τ_{SO} und $\tau_{(SO)_2}$ näher untersucht werden.

τ_{SO} (Gleichung 10) ist zeitunabhängig, da die Löschröße $k_x \cdot c_x$ nicht vorkommt, bei der c_x proportional zur Zeit t ist (Gleichung 1), während sich für $\tau_{(SO)_2}$ eine Zeitabhängigkeit ergibt.

Gleichung (14) und damit die Propanquantenausbeute ist also zeitunabhängig. Dies ist nicht nachprüfbar, da die gemessenen Quantenausbeuten zu stark streuen. Im Verhältnis zur Propenquantenausbeute ist diese Zeitabhängigkeit auf jeden Fall vernachlässigbar.

Für Φ_{Propen} erhält man aus (15):

$$\Phi_{\text{Propen}} = k'_{\text{mol}} \cdot \tau_{\text{SO}} + \frac{\epsilon(\text{SO})_2}{\epsilon_{\text{SO}}} \cdot K_{\text{Ass}} \cdot k_{\text{mol}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{-\text{ex}} + k_{\text{dis}}} \quad (17)$$

(c_{SO} fällt fort, da bei $c_{\text{SO}} = 1,0 \text{ Mol/l}$ gemessen wurde)

Φ_{Propen} nimmt mit der Zeit ab, wie auch das Experiment vermuten läßt.

Für $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propen}}$ ergibt sich:

$$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propen}}} = \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{\epsilon(\text{SO})_2}{\epsilon_{\text{SO}}} \cdot \frac{K_{\text{Ass}}}{\tau_{\text{SO}}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{-\text{ex}} + k_{\text{dis}}} \quad (18)$$

Das Verhältnis nimmt ebenfalls mit der Zeit ab von:

$$\frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{\epsilon(\text{SO})_2}{\epsilon_{\text{SO}}} \cdot \frac{K_{\text{Ass}}}{\tau_{\text{SO}}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_{-\text{ex}} + k_{\text{dis}}} = a \quad (18')$$

für $t = 0$, $c_x = 0$

auf $\frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}}$ für $t \rightarrow \infty$, $c_x \sim c_{\text{SO}}$.

Diese Abnahme ist gut durch das Experiment gestützt (Abb. 2.13 Kap. 2.3.2.3).

2.4.1.4 Berechnungen zu Fall 2

Aus dem UV-Spektrum von DIPSO in CH_3CN läßt sich die wahre Lebensdauer des Singulett-angeregten Monomeren abschätzen. Die wahre Lebensdauer ($\hat{=}$ Lebensdauer, wenn alle Desaktivierungsprozesse berücksichtigt werden: Gleichung 10) wird berechnet nach der Formel

$$\tau_{\text{SO}}^{-1} = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{n^2 \cdot \bar{\nu}_{\text{max}}^2}{\Phi_f} \cdot \int_0^{\infty} \epsilon \cdot (\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \quad (19)$$

wobei $\int_0^{\infty} \epsilon \cdot (\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} = F_{\text{Abs}}$ die Fläche der Absorptionsbande bedeutet (Lit. 55).

n : Brechungsindex des Lösungsmittels $\bar{\nu}_{\text{max}}$: Wellenzahl im Absorptionsmaximum
 $\bar{\nu}$: Wellenzahl Φ_f : Quantenausbeute der Fluoreszenz

Die Schulter wurde zur Flächenauswertung als Aufsetzer auf der Hauptbande betrachtet.

Da Fluoreszenz bei Sulfoxiden nicht beobachtet wird (Lit. 18,21), muß die Quantenausbeute dieses Prozesses bei 0,01 oder darunter liegen.

Mit $n = 1,3443$ für Acetonitril (Lit. 56), $F_{\text{Abs}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}^2$ und $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 45 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ errechnet sich für

$$\tau_{\text{SO}} \leq 10^{-9} \text{ sec}^{-1} \quad (20)$$

Geschwindigkeitskonstante der α -Spaltung k_{α} :

Die Geschwindigkeitskonstante der α -Spaltung kann mit Hilfe der Gleichung (14) abgeschätzt werden:

$$k_{\alpha} = \frac{\Phi_{\text{Propan}}}{\delta \cdot \tau_{\text{SO}}}$$

Der Bruchteil δ , in dem die Isopropylradikale Wasserstoff abstrahieren, kann aus den Mengen der Nachfolgeprodukte bei der Zeitabhängigkeit der Photolyseprodukte bestimmt werden.

Zu den Nachfolgern der α -Spaltungsradikale gehören Propan, Aceton und Isopropanol. Die Molsumme dieser Produkte sollte der Molzahlmenge der insgesamt intermediär entstehenden Isopropylradikale entsprechen, wobei Aceton nur teilweise dazugerechnet werden darf (siehe Kap. 2.4.2). Da der Prozentsatz, in dem Aceton als Folgeprodukt der α -Spaltung entsteht, nicht genau bekannt ist, werden die Werte für δ mit (δ_{A}) und ohne Aceton (δ_{B}) bestimmt und dann verglichen (siehe Tabelle 2.11).

Die Mittelung von δ_{A} und δ_{B} ergibt einen Wert

$$\delta = 0,5 \quad (21)$$

Φ_{Propan} wird aus der Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseprodukte durch Mittelung bestimmt:

$$\Phi_{\text{Propan}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \quad (22)$$

(20), (21), (22) in (14) eingesetzt ergeben

$$k_{\alpha} \geq 8,6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \quad (22a)$$

Als Minimalwert für die Geschwindigkeit der α -Spaltung ist $k_{\alpha} \sim 10^8 \text{ sec}^{-1}$ anzusehen.

Tabelle 2.11 DIPSO direkte Photolyse bei 254 nm

Zeitabhängigkeit der Photolyseproduktmengen

Bestimmung von δ

t	[min]	6	10	10	15	20	30	45	60
$n_{\text{Propan}} \cdot 10^5$	[Mol]	0,38	1,17	0,85	1,53	2,81	3,75	5,08	8,28
$n_{\text{Aceton}} \cdot 10^5$	[Mol]	0,06	0,67	0,53	0,63	0,39	0,74	2,32	2,62
$n_{\text{iPrOH}} \cdot 10^5$	[Mol]	0,26	1,03	1,09	1,58	1,82	3,57	4,40	5,96
δ_A		0,54	0,41	0,34	0,41	0,56	0,47	0,43	0,49
δ_B		0,59	0,53	0,44	0,49	0,61	0,51	0,54	0,58

$$\phi_{\delta A} = 0,46 \quad \phi_{\delta B} = 0,54$$

$$\delta_A = \frac{n_{\text{Propan}}}{n_{\text{Propan}} + n_{\text{iPrOH}} + n_{\text{Aceton}}} \quad \delta_B = \frac{n_{\text{Propan}}}{n_{\text{Propan}} + n_{\text{iPrOH}}}$$

t: Belichtungsdauer

n: Molmenge

Konzentration: 1 Mol/l

Lösungsmittel: CH_3CN

Volumen der Lösung: 9,5 ml

Srinivasan-Griffin-Reaktor

Geschwindigkeitskonstante der Propenbildung aus dem angeregten Monomeren k'_{mol} :

Die Geschwindigkeit der Propenbildung aus dem angeregten Monomeren k'_{mol} kann aus dem Ordinatenabschnitt b der $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ -Geraden (aus Gleichung 16) berechnet werden:

$$b = \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} = 1,77 \quad (23)$$

Mit (21) und (22a) erhält man:

$$\begin{aligned} k'_{\text{mol}} &\geq 7,7 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \\ \frac{k'_{\text{mol}}}{k_{\alpha}} &= 0,9 \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit der Propenbildung aus dem angeregten Monomeren ist etwa so groß wie die der α -Spaltung. Das Verhältnis $k'_{\text{mol}}/k_{\alpha}$ ist die genaueste der hier berechneten Größen, da nur die genauer bestimmbareren Meßgrößen b und δ verwendet wurden.

Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des angeregten monomeren Sulfoxids k'_d :

Da k_{α} und k'_{mol} größenordnungsmäßig 10^8 sec^{-1} sind, τ_{SO}^{-1} aber $\geq 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ist, muß $k'_d \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$ sein.

Abschätzung der Löschkonstanten k_x :

Der Anstieg m der $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ -Geraden (aus Gleichung 16) lautet:

$$m = \frac{k_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{\tau_{\text{SO}}}{\tau_{\text{SO}}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{SO}}}{\epsilon_{\text{SO}}} \cdot K_{\text{Ass}} \quad (24)$$

Mit $R = \frac{\tau_{\text{SO}} \cdot \delta \cdot k_{\alpha} \cdot \epsilon_{\text{SO}}}{k_{\text{mol}} \cdot \epsilon_{\text{SO}} \cdot K_{\text{Ass}}}$ ergibt sich für den reziproken Anstieg:

$$m^{-1} = R \cdot \tau_{\text{SO}}^{-1}$$

$$m^{-1} = R \cdot (k_{\text{mol}} + k_d + k_{\text{-ex}} + k_{\text{dis}}) + R \cdot k_x \cdot c_x \quad (25)$$

Für den Abschnitt der Zeitabhängigkeitskurve des Propen/Propan-Verhältnisses mit der Ordinate a (18') erhält man ($c_{SO} = 1$):

$$\left(a - \frac{k'_{mol}}{\delta k_{\alpha}} \right)^{-1} = R \cdot (k_{mol} + k_d + k_{-ex} + k_{dis}) \quad (26)$$

Aus (25) und (26) ergibt sich mit $m^{-1} = 2,0 \text{ Mol/l}$, $a \approx 4,5$ und (23):

$$R \cdot k_x \cdot c_x = 1,6 \quad (27)$$

Aus (26) und (27) erhält man:

$$\frac{k_x}{k_{mol} + k_d + k_{-ex} + k_{dis}} = 4,3 \cdot c_x^{-1} \quad (28)$$

Da die Belichtungsprodukte in der Größenordnung 10^{-2} Mol/l entstehen, kann auch für c_x dieser Wert angenommen werden:

$$\frac{k_x}{k_{mol} + k_d + k_{-ex} + k_{dis}} \approx 500$$

Die Löschkonstante muß etwa 500mal größer sein als die Summe der Konstanten der anderen Desaktivierungsprozesse des angeregten Dimeren.

2.4.1.5 Formulierung der Gleichungen zu Fall 3

Annahmen:

- 1) Assoziationregung spielt für Produktbildung keine Rolle.
- 2) Das angeregte Monomere bildet ein Excimeres mit einem nichtangeregten DIPSO-Molekül.
- 3) $^1(SO)_2^*$ wird durch X gelöscht.
- 4) $k'_d \gg k_{ex} \cdot c_{SO}$
- 5) steady-state-Bedingungen

Benutzt werden folgende Abkürzungen:

$$(k_{\alpha} + k'_{mol} + k'_d + k_{ex} \cdot c_{SO})^{-1} = \tau_{SO} \quad (29)$$

$$(k_{mol} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{-ex} + k_{dis})^{-1} = \tau_{(SO)_2} \quad (30)$$

τ_{SO} , $\tau_{(SO)_2}$ = wahre Lebensdauern von $^1SO^*$ und $^1(SO)_2^*$.

Für die Stationärkonzentrationen an angeregtem monomeren und dimeren Sulfoxid c_{SO}^* und $c_{(SO)_2}^*$ erhält man die zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$c_{SO}^* = (I_{Abs} + k_{-ex} \cdot c_{(SO)_2}^*) \cdot \tau_{SO} \quad (31)$$

$$c_{(SO)_2}^* = k_{ex} \cdot c_{SO}^* \cdot c_{SO} \cdot \tau_{(SO)_2} \quad (32)$$

Nach Auflösen ergibt sich:

$$c_{SO}^* = \frac{I_{Abs} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1}}{\tau_{SO}^{-1} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1} - k_{ex} \cdot k_{-ex} \cdot c_{SO}} \quad (33)$$

$$c_{(SO)_2}^* = \frac{I_{Abs} \cdot k_{ex} \cdot c_{SO}}{\tau_{SO}^{-1} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1} - k_{ex} \cdot k_{-ex} \cdot c_{SO}} \quad (34)$$

Damit ergibt sich für die Quantenausbeuten von Propan und Propen:

$$\Phi_{Propan} = \frac{\delta \cdot k_{\alpha} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1}}{\tau_{(SO)_2}^{-1} \cdot \tau_{SO}^{-1} - k_{ex} \cdot k_{-ex} \cdot c_{SO}} \quad (35)$$

$$\Phi_{Propen} = \frac{k'_{mol} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1} + k_{mol} \cdot k_{ex} \cdot c_{SO}}{\tau_{(SO)_2}^{-1} \cdot \tau_{SO}^{-1} - k_{ex} \cdot k_{-ex} \cdot c_{SO}} \quad (36)$$

Der Nenner N dieser Ausdrücke kann vereinfacht werden. Er lautet ausgeschrieben:

$$N = (k_{\alpha} + k'_{mol} + k'_d) \cdot (k_{mol} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{-ex} + k_{dis}) + k_{ex} \cdot c_{SO} \cdot (k_{mol} + k_d + k_x \cdot c_x + k_{dis})$$

Unter der Annahme, daß $k'_d \gg k_{ex} \cdot c_{SO}$ ist, was damit begründet werden kann, daß Desaktivierungsprozesse bei Sulfoxidphotolysen die größte Rolle spielen (geringe Quantenausbeute der Produkte), kann der zweite Summand fortfallen. Da dann außerdem

$$k_{\alpha} + k'_{mol} + k'_d \approx \tau_{SO}^{-1} \quad \text{ist, wird } N = \tau_{SO}^{-1} \cdot \tau_{(SO)_2}^{-1}$$

τ_{SO} ist dann von der Konzentration unabhängig.

Für Φ_{Propan} erhält man:

$$\Phi_{\text{Propan}} = \frac{\delta \cdot k_{\alpha} \cdot \tau_{\text{SO}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \quad (37)$$

für Φ_{Propen} :

$$\Phi_{\text{Propen}} = \frac{k'_{\text{mol}} \cdot \tau_{\text{SO}} + k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}} \cdot \tau_{\text{SO}} \cdot \tau_{(\text{SO})_2} \cdot c_{\text{SO}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \quad (38)$$

und

$$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}} = \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \tau_{(\text{SO})_2} \cdot c_{\text{SO}} \quad (39)$$

Die Gleichungen (37) bis (39) entsprechen den Meßergebnissen bei der Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseprodukte:

Φ_{Propan} ist konzentrationsunabhängig, Φ_{Propen} und $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ nehmen linear mit der Konzentration zu.

Die Zeitabhängigkeit geht mit dem Faktor $\tau_{(\text{SO})_2}$ in die Gleichungen ein:

Φ_{Propan} ist also zeitunabhängig.

Für Φ_{Propen} und $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ erhält man die Gleichungen ($c_{\text{SO}} = 1$, und nach Gleichung (1): $c_x \sim t$):

$$\Phi_{\text{Propen}} = k'_{\text{mol}} \cdot \tau_{\text{SO}} + \frac{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}} \cdot \tau_{\text{SO}}}{k_{\text{mol}} + k_d + k_{-\text{ex}} + k_x \cdot c_x + k_{\text{dis}}} \quad (40)$$

und

$$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}} = \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_{-\text{ex}} + k_x \cdot c_x + k_{\text{dis}}} \quad (41)$$

Φ_{Propen} nimmt, wie das Experiment vermuten läßt, mit der Zeit ab, das gleiche gilt für $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$; das Verhältnis nimmt ab von:

$$\frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} + \frac{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_{-\text{ex}} + k_{\text{dis}}} = a \quad (41a)$$

für $t = 0$, $c_x = 0$ auf

$$\frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \quad \text{für } t \rightarrow \infty, \quad c_x \sim c_{\text{SO}}.$$

In Abbildung 2.13, Kap. 2.3.2.3 ist ersichtlich, daß der Wert $\sim 1,8 = k'_{\text{mol}} / \delta \cdot k_{\alpha}$ (siehe Gleichung 23) die Asymptote der Kurve für große Zeiträume sein könnte. Der Wert ist zwar noch nicht erreicht, die Kurve ist aber schon deutlich abgeflacht, aber noch nicht parallel zur Zeitachse.

2.4.1.6 Berechnungen zu Fall 3

Es können wie bei Fall 2 die Konstanten k_{α} und k'_{mol} berechnet werden. Hierzu werden die Gleichungen (20), (21), (22), (37) und daneben der Ordinatenabschnitt b der $\Phi_{\text{Propen}} / \Phi_{\text{Propan}}$ -Geraden benutzt. Letzterer lautet:

$$b = \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \quad (42)$$

Da Gleichung (42) der Gleichung (23) und Gleichung (37) der Gleichung (14) entspricht, erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei Fall 2.

Ähnliches gilt für die Abschätzung der Löschkonstanten k_x : Der Anstieg der $\Phi_{\text{Propen}} / \Phi_{\text{Propan}}$ -Geraden lautet:

$$\frac{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \cdot \frac{1}{k_{\text{mol}} + k_d + k_{\text{-ex}} + k_x \cdot c_x + k_{\text{dis}}} = m, \quad (43)$$

und für den reziproken Anstieg ergibt sich:

$$m^{-1} = R' \cdot (k_{\text{mol}} + k_d + k_{\text{-ex}} + k_{\text{dis}}) + R' \cdot k_x \cdot c_x \quad \text{mit}$$

$$R' = \frac{\delta \cdot k_{\alpha}}{k_{\text{mol}} \cdot k_{\text{ex}}} \quad (44)$$

Für den Abschnitt der Zeitabhängigkeitskurve des Propen/Propan-Verhältnisses mit der Ordinate a (41a) erhält man:

$$\left(a - \frac{k'_{\text{mol}}}{\delta \cdot k_{\alpha}} \right)^{-1} = R' \cdot (k_{\text{mol}} + k_d + k_{\text{-ex}} + k_{\text{dis}}) \quad (45)$$

Diese Gleichungen entsprechen den bei Fall 2 erhaltenen, nur daß R durch R' ersetzt wird. Da R' bei den weiteren Berechnungen herausfällt, erhält man auch hier das gleiche Ergebnis wie bei Fall 2.

2.4.1.7 Diskussion der Mechanismen

Die beiden Mechanismen gehen von konträren Standpunkten aus: Fall 2 behandelt geringe Grundzustandsassoziation und ein dissoziatives angeregtes dimeres Sulfoxid, Fall 3 Assoziation im angeregten Zustand und ein dissoziatives Dimeres im Grundzustand. Beide liefern Gleichungen, die die Meßergebnisse voll beschreiben, zudem erhält man gleiche Werte für k_{α} , k'_{mol} und das Verhältnis der Löschkonstanten k_x zu den anderen Desaktivierungsprozessen.

Vom mathematischen Standpunkt sind die Mechanismen ununterscheidbar. Beide sind nicht voll befriedigend, bei Fall 2 steht eine Erklärung aus, warum das angeregte Dimere nicht vom Monomeren her erreicht werden kann, bei Fall 3 stört die Annahme einer sehr geringen Assoziation. Da auch keine eindeutigen chemischen oder physikalischen Gründe gegen einen der Mechanismen sprechen, kann in dieser Arbeit zwischen den beiden Fällen nicht unterschieden werden.

Da die Berechnungen bei beiden Mechanismen zu exakt gleichen Resultaten führen, liegt die Vermutung nahe, ob nicht das auf Seite 46 beschriebene, beiden Fällen zu Grunde liegende allgemeine Reaktionsschema die Meßergebnisse genauso gut beschreibt. Tatsächlich führt der Ansatz zu den gleichen Ergebnissen, nur muß als Zusatzannahme gefordert werden, daß die Lebensdauern der beiden angeregten Singulets τ_{SO} und $\tau_{(\text{SO})_2}$ größenordnungsmäßig gleich sind und k_{ex} ungefähr gleich $k_{\text{-ex}}$ ist. Dies sind aber so viele Zusatzannahmen, daß ohne weitere Experimente keine weitere Entscheidung diesen Mechanismus betreffend getroffen werden kann.

Auf den ersten Blick erscheint es unwahrscheinlich, daß die Löschkonstante für den internen Löscher k_x 500mal größer sein soll als die anderen Desaktivierungskonstanten des angeregten Dimeren. Nimmt man an, daß diese Reaktion diffusionskontrolliert mit $k_x \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (berechnet mit Lit. 45, 57) erfolgt, so kommt man bei einer

Löscherkonzentration c_x von $\sim 10^{-2}$ Mol/l in einen Bereich, in dem die anderen Prozesse gut konkurrieren können, wenn ihre Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^7 bis 10^8 sec^{-1} liegen. Dies ist aber ein vernünftiger Bereich.

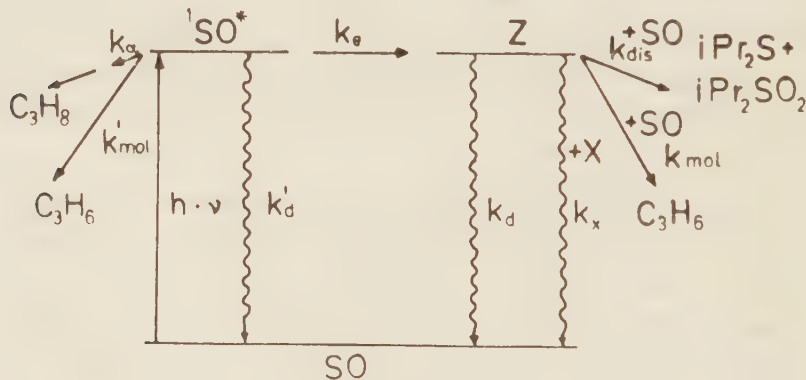
2.4.1.8 Ausschluß weiterer Mechanismen

Der diskutierte Fall 3 (Assoziatanregung vernachlässigbar, Excimerenbildung für Produktbildung wichtig) ist ein Spezialfall einer Reihe von denkbaren Mechanismen, bei denen Assoziatbildung und -anregung vernachlässigt werden. Im folgenden werden diese Mechanismen skizziert, und es wird erläutert, warum sie nicht für diese Photolysen in Frage kommen.

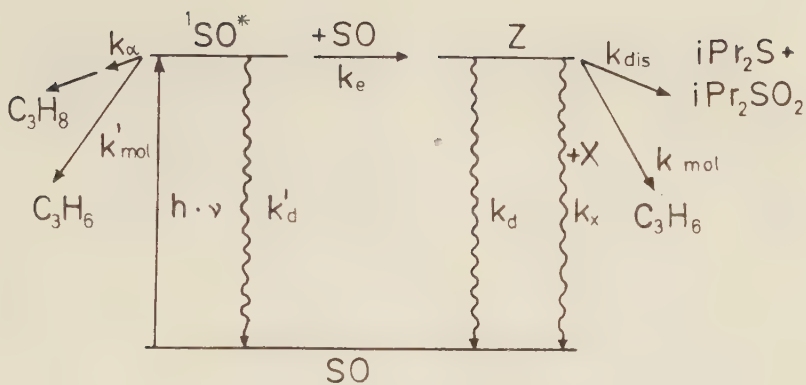
Die Symbole behalten ihre bisherige Bedeutung, k_e ist die Konstante für die Umwandlung des angeregten monomeren Singulets in den nicht näher charakterisierten Zustand Z.

Folgende Fälle werden diskutiert:

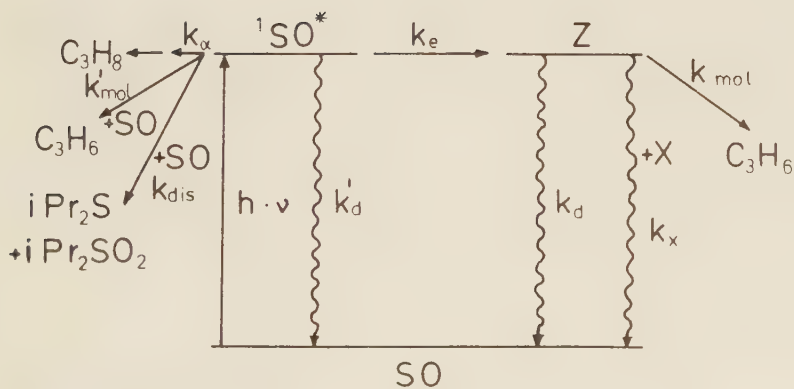
Nr. 1:



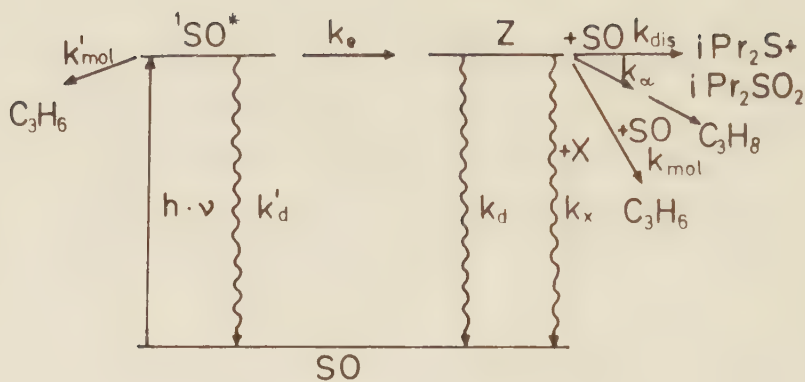
Nr. 2



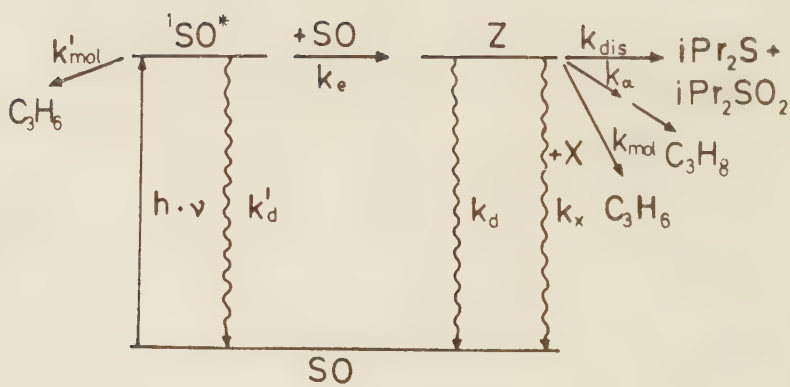
Nr. 3



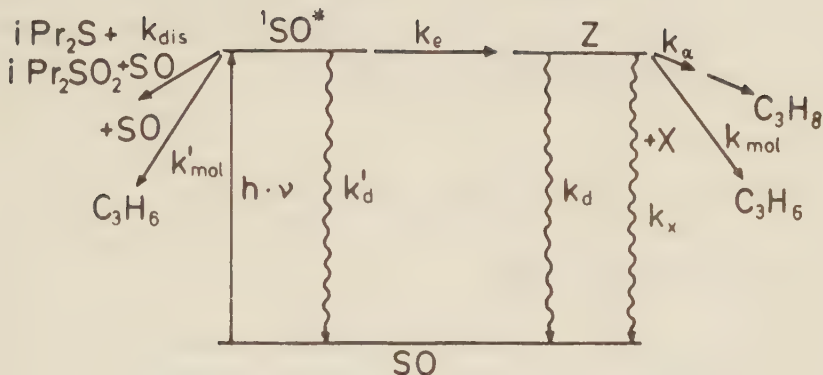
Nr. 4



Nr. 5



Nr. 6



Nr. 1:

Dieser Mechanismus liefert Gleichungen, die die Meßergebnisse richtig beschreiben. Der Zustand Z kann jedoch nicht vernünftig interpretiert werden. Der Triplettzustand ist ausgeschlossen, da Sulfoxide aus ihm heraus nicht zerfallen (Lit. 18, 21), ein weiteres, energetisch etwa gleich oder tiefer liegendes Singulett ist auch unwahrscheinlich, da es auch durch Lichtabsorption besetzt werden sollte. Ein Übergang vom Grundzustand zu diesem Singulett wäre dann nicht möglich, wenn er eine gegenüber dem Grundzustand stark verzerrte Struktur hätte und daher Franck-Condon-verboten wäre. Wenn sich hierfür experimentelle Daten fänden, käme dieser Mechanismus auch in Betracht.

Nr. 2:

Dies ist der genau besprochene Fall 3 der vorhergehenden Kapitel.

Nr. 3:

Über diesen Mechanismus kann in etwa das gleiche gesagt werden wie über Mechanismus 1. Die Berechnung von $k'_{\text{mol}}/\delta \cdot k_a$ aus der Konzentrationsabhängigkeit von $\Phi_{\text{Propan}}/\Phi_{\text{Propen}}$ ergibt hier jedoch einen Wert, der mit dem aus der Zeitabhängigkeit zu erhaltenden Wert (S. 60 Kap. 2.4.1.5) völlig unvereinbar ist.

Nr. 4,6:

Zusätzlich zu den Interpretationsschwierigkeiten bei den Mechanismen 1 und 3 ergeben sich hier noch Fehler bei der Beschreibung der Meßergebnisse. Bei beiden nimmt das $\Phi_{\text{Propen}}/\Phi_{\text{Propan}}$ -Verhältnis mit der Zeit linear zu.

Nr. 5:

Hier nimmt das Propen/Propan-Verhältnis mit der Konzentration ab.

2.4.1.9 Ausblick auf andere Sulfoxide

Die beim DIPSO gefundene Zeitabhängigkeit des Alken/Alkan-Verhältnisses findet sich in ähnlicher Form beim DTBSO (Kap. 2.3.2.3 Abb. 2.16) und beim IPPSO (Kap. 2.5.1 Abb. 2.40) wieder. Verschiedene Einzelmessungen weisen darauf hin, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Alken/Alkanverhältnisses wohl eine generelle Eigenschaft niederer Alkylsulfoxide ist. Wie aus Tabelle 2.12 ersichtlich, gilt dies vermutlich auch für IPPSO.

Diese Meßergebnisse sprechen dafür, daß die für DIPSO aufgestellten Mechanismen für eine größere Anzahl von Sulfoxiden mit β -H-Atomen gelten.

2.4.2 Sekundärprozesse bei DIPSO-Belichtungen

Es wird zunächst das Reaktionsschema aufgestellt, dessen einzelne Schritte in den nächsten Kapiteln genauer besprochen werden. Eventuelle Abweichungen anderer Sulfoxide werden, soweit bekannt, im Kapitel 2.4.2.7 besprochen.

Tabelle 2.12 Konzentrationsabhängigkeit des Alken/Alkan-
Verhältnisses bei verschiedenen Sulfoxiden

	c [Mol/l]	<u>Alken</u> Alkan	t [min]
EMSO	1,7	0,29	10
	2,3	0,33	10
	3,4	0,45	10
IPMSO	0,11	1,0	6
	1,2	1,4	10
	1,8	1,7	10
TBMSO	0,11	2,5	6
	0,80	3,8	10
	1,1	4,2	10
	1,6	4,9	10
DESO	0,12	0,35	6
	1,1	1,1	10
	2,3	1,3	10
IPPSO ¹⁾	0,0023	1,77	5
	0,016	2,26	5

c: Konzentration, t: Belichtungsdauer
10 ml Lösung in Acetonitril, Wellenlänge: 254 nm
Srinivasan-Griffin-Reaktor

¹⁾ Isopropyl-phenylsulfoxid

2.4.2.1 Reaktionsschema

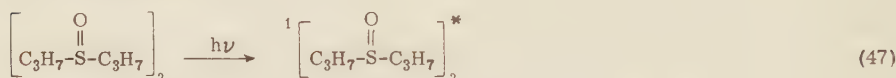
Produkte, die direkt nachgewiesen wurden, sind unterstrichen.

A Lichtabsorption und Primärprozesse

Monomerenanregung:



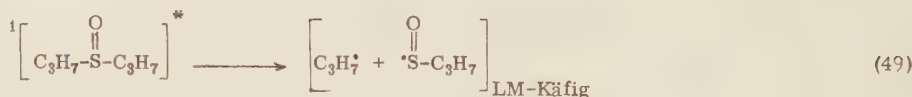
Dimerenanregung:



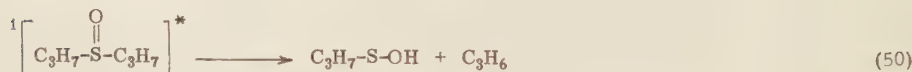
oder Excimerenbildung:



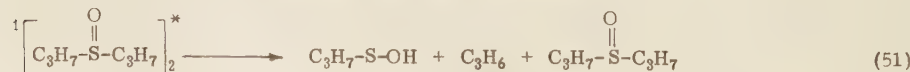
α -Spaltung:



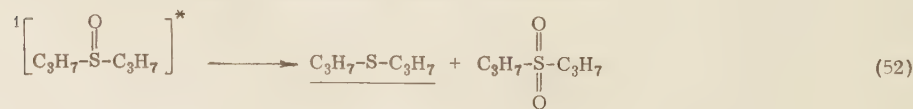
Propenbildung aus dem angeregten Monomeren:



Propenbildung aus dem angeregten Dimeren (Excimeren):

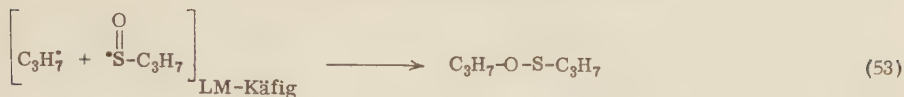


Disproportionierung des angeregten Dimeren (Excimeren):

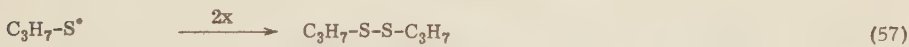
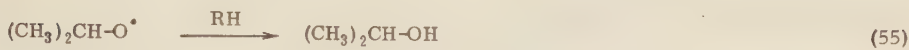
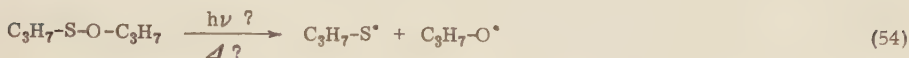


B Sekundärprozesse

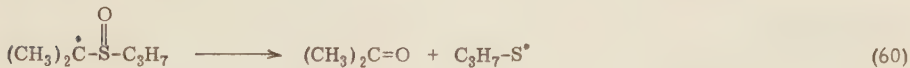
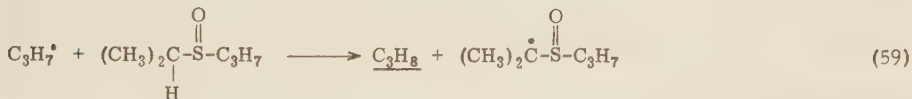
Bildung des Propansulfensäure-(2)-isopropylesters (PSIPE):



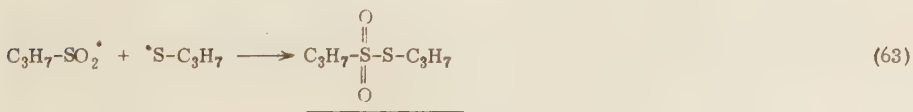
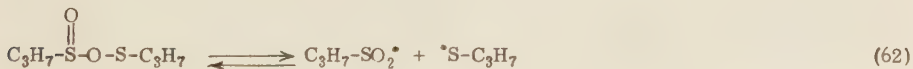
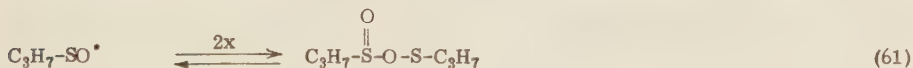
Zersetzung des Sulfenesters:

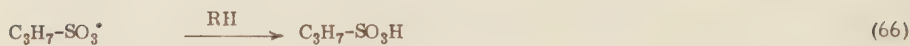
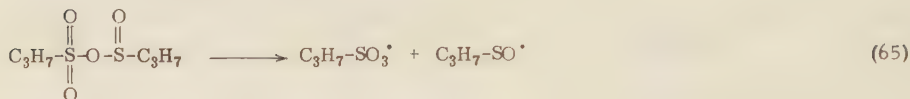
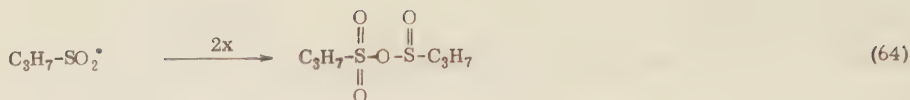


H-Abstraktion durch Isopropylradikale:

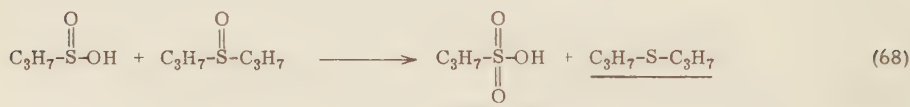
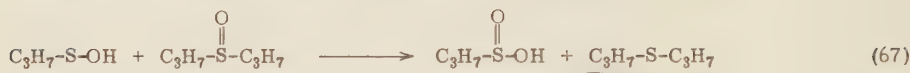


Reaktionen des Sulfinylradikals:

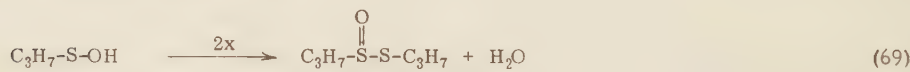




Oxidation der Sulfensäure durch Sulfoxid:

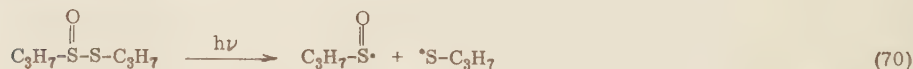


Thiosulfinsäureester-Bildung:

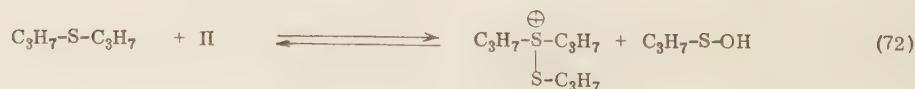
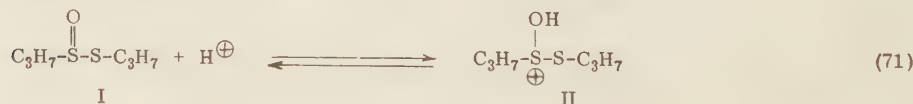


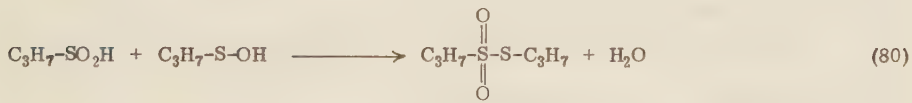
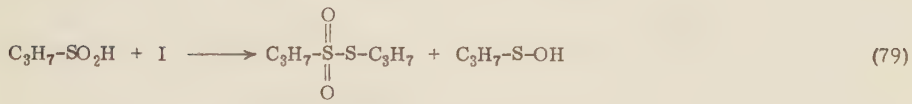
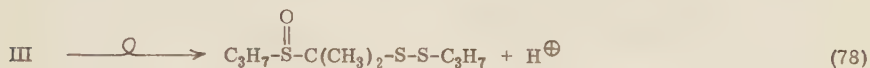
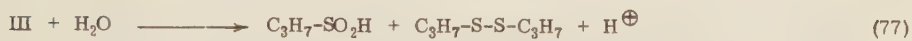
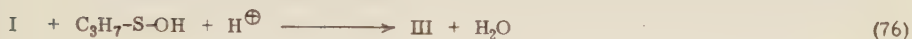
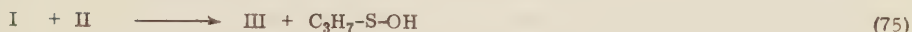
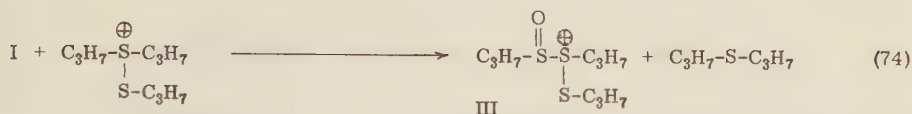
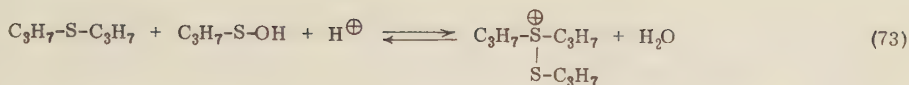
Zersetzung des Thiolsulfinsäureesters:

photochemisch:



thermisch: Säure- und Sulfidkatalyse:





2.4.2.2 Die Prozesse (46) bis (52)

Die Prozesse (46) bis (52) sind teilweise schon im Kapitel 2.4.1.2 behandelt worden.

Zu bemerken ist noch, daß Schritt (49) irreversibel ist (Lit. 18), da

- 1) bei DMSO die Methanquantenausbeute unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels ist (sie sollte bei Reversibilität mit zunehmender Viskosität abnehmen (Lit. 18)),
- 2) bei optisch aktiven Dialkylsulfoxiden keine Racemisierung durch Photolyse erzielt wird, wohl aber Zersetzung (Lit. 23, siehe auch Kap. 2.3.1).

Propenbildung (Prozeß (50), (51))

Die Bildung des Propens erfolgt ohne das Auftreten freier Radikale. Hierfür sprechen folgende Fakten:

- 1) Die Massenbilanz bei direkter Photolyse von DIPSO ergibt ein Propen/Propan-Verhältnis > 2 . Falls Propen nur durch Disproportionierung von Isopropylradikalen entstünde:



sollte das Verhältnis < 1 sein, da ein Teil der Isopropylradikale Wasserstoff vom Lösungsmittel und Sulfoxid abstrahiert und in Propan übergeht.

- 2) Bei direkter Photolyse verschiedener Sulfoxide mit Isopropylgruppen ändert sich das Propen/Propanverhältnis um etwa 125 %:

Sulfoxid	$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}}$	(siehe Tabelle 2.9 Kap. 2.3.2.4)
DIPSO	3,15	
IPMSO	1,4	

- 3) Bei sensibilisierten Photolysen von DIPSO ändert sich das Verhältnis Propen/Propan bei Sensibilisatorwechsel:

Belichtung in Anwesenheit von Benzol:

$$\Phi_{\text{Propen}} / \Phi_{\text{Propan}} = 1,8 \text{ (Durchschnitt, siehe Tab. 2.15)}$$

Belichtung unter Durol-Sensibilisierung:

$$\Phi_{\text{Propen}} / \Phi_{\text{Propan}} = 1,3 \text{ (Durchschnitt, siehe Tab. 2.16)}$$

Die Beobachtungen von Punkt 2) und 3) wären sicher nicht möglich, wenn Propen nur aus Isopropylradikalen gebildet würde, da es bei Disproportionierung freier Radikale egal ist, welche Prozesse bei ihrer Bildung eine Rolle gespielt haben.

- 4) Wird eine Lösung belichtet, die DIPSO und n-Tributyl-zinnhydrid in äquimolaren Mengen enthält, so ändert sich das Verhältnis Propen/Propan nicht im Vergleich zu einer gleichkonzentrierten Lösung des Sulfoxids allein. Da dies Hydrid ein sehr guter Wasserstoffdonator ist, ist die Bildung des Propens aus freien Radikalen sicher ausgeschlossen.

	A	B
	mit $(n\text{Bu})_3\text{SnH}$	ohne $(n\text{Bu})_3\text{SnH}$
$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}}$	2,34	2,30

Wellenlänge: 254 nm Belichtungsdauer: 30 min

Lösungen: 1molar an beiden Komponenten in Dioxan im Fall A
1molar an DIPSO in Acetonitril im Fall B

Srinivasan-Griffin-Reaktor

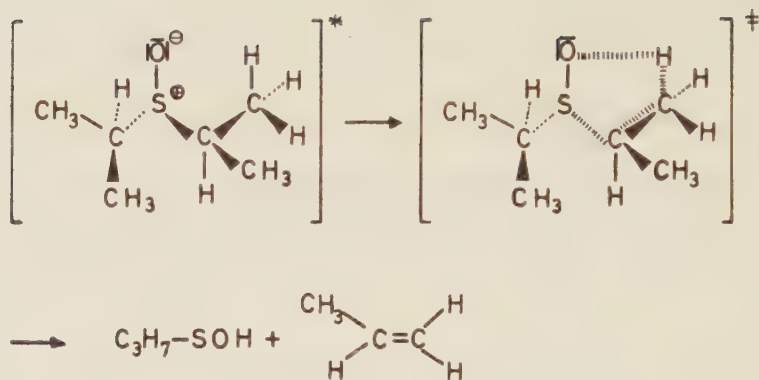
5) Laut INGOLD ist beim Zusammentreffen zweier Isopropylradikale das Verhältnis Propen/2,3-Dimethylbutan relativ unabhängig vom Lösungsmittel. Dieses Verhältnis repräsentiert das Verhältnis Disproportionierung/Dimerisierung und beträgt 1,2 (Lit. 58).

Bei DIPSO-Belichtungen wird ein Verhältnis von 30 bis 300 gefunden, d.h. eine Disproportionierung von Isopropylradikalen findet höchstens in untergeordnetem Maße statt. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man die geringe Stationärkonzentration dieser Radikale bei Photolysen betrachtet, die von STRACKE (Lit. 18) auf 10^{-10} Mol/l geschätzt wurde. Selbst eine diffusionskontrollierte Dimerisierung führt hier nur zu geringen Ausbeuten an 2,3-Dimethylbutan.

Wird die thermische Zersetzung von Sulfoxiden mit β -H-Atomen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, so wird in einem konzertierten Prozeß via cis-Eliminierung eines β -H-Atoms unter Abspaltung von Sulfensäure ein Olefin gebildet (Lit. 59, 7a). Mit zunehmender Thermolysetemperatur nimmt im Übergangszustand die Bindungsbrechung zu, was sich in einer Erhöhung der Aktivierungsentropie bemerkbar macht. Die Bindungsbrechung wird entweder homolytisch (Lit. 59) oder schwach polarisiert (Lit. 7) formuliert.

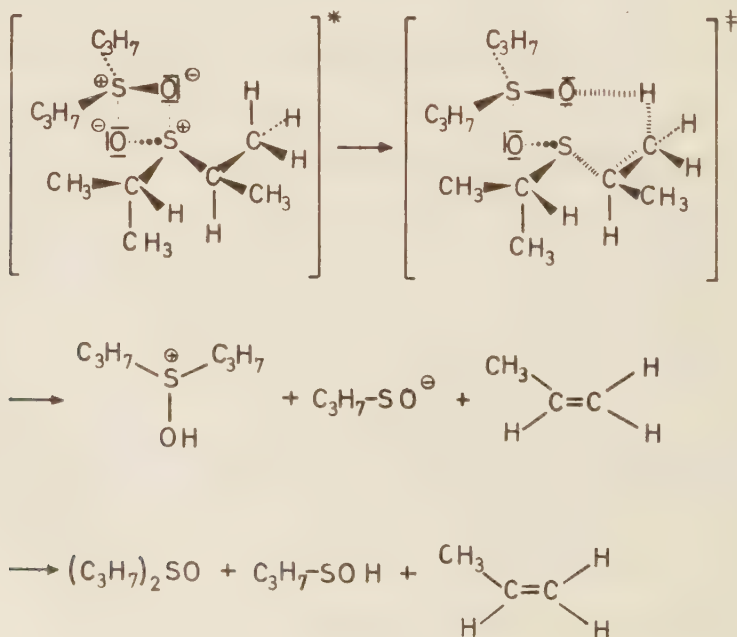
Für die Propenbildung bei der Photolyse von DIPSO wird ein analoger Mechanismus vorgeschlagen, wobei völlig offen gelassen wird, ob die Bindungsbrechung homo- oder heterolytisch erfolgt und inwieweit die Bindungsbrechung im Übergangszustand schon erfolgt ist. Das einzige zu erfüllende Kriterium ist das Nichtauftreten freier Radikale.

Die Olefinbildung aus dem angeregten Monomeren wird folgendermaßen formuliert:

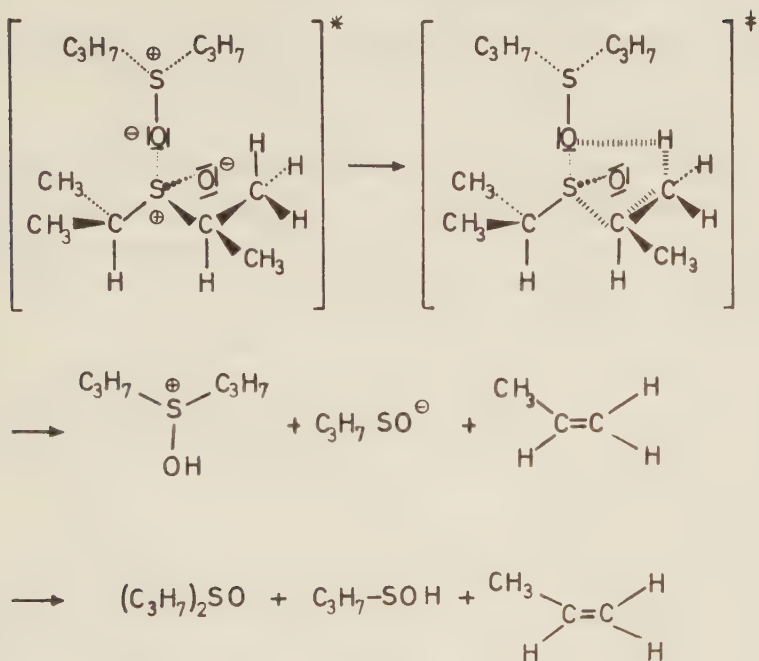


Für die Alkenbildung aus dem angeregten dimeren Sulfoxid (oder Exciplex) sind zwei plausible Formulierungen möglich:

1) Bildung aus dem angeregten cyclischen Dimeren (Excimeren):



2) Bildung aus dem angeregten offenkettigen Dimeren (Excimeren):



Der Mechanismus über das offenkettige angeregte Dimere (Excimere) wird in Acetonitril wahrscheinlich bevorzugt sein, da das offenkettige Dimere ein höheres Dipolmoment als das cyclische hat (siehe Kap. 2.1.2) und damit in Acetonitril in höherer Konzentration vorliegen sollte als letzteres.

Disproportionierung (Prozeß (52))

Dieser Prozeß tritt gegenüber der Olefinbildung stark zurück. Er macht sich nur bei hohen Konzentrationen und langen Belichtungszeiten bemerkbar.

2.4.2.3 Bildung und Zersetzung des Propansulfensäure-(2)-isopropylesters (PSIPE).

Der erste Weg zum Aceton (Prozeß (53) bis (57))

Schritt (53) wird mehrfach in der Literatur erwähnt (Lit. 7b, 11, 13, 14, 17), im Falle einiger aromatischer Sulfoxide sind die Sulfenester sogar isoliert worden (Lit. 13,14,17).

Wenn die Voraussetzung stimmt, daß der bei Alkylsulfoxidphotolysen bisher nicht isolierte Sulfenester (Lit. 7b) tatsächlich eine Zwischenstufe auf dem Weg zu den Alkoxyprodukten ist, muß er aus Radikalen und nicht durch Umlagerung des Sulfoxids gebildet werden. Sonst ist es nicht zu erklären, daß es SHELTON und DAVIS beim Wechsel von Benzol zu Cumol als Lösungsmittel (letzteres besserer H-Donor) gelingt, die Bildung der Alkoxyprodukte nahezu vollständig zu unterdrücken (Lit. 7b).

Ein weiterer Hinweis auf den radikalischen Bildungsweg ist die Tatsache, daß bei Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität das Verhältnis p-Kresol/Toluol mit steigender Viskosität ansteigt, was durch einen Käfigeffekt bei der Sulfensäureesterbildung erklärt werden kann (Lit. 11).

Die Frage, ob der Sulfensäureester bei DIPSO-Belichtungen thermisch oder photochemisch zerfällt, kann noch nicht beantwortet werden. Der thermische Zerfall ist dann möglich, wenn die Überschußenergie, die das Molekül direkt nach Kombination des Isopropyl- und Sulfinylradikals hat, sofort zur S-O-Bindungsspaltung verwendet wird (Lit. 7b).

Zur Aufhellung der Frage, ob PSIPE intermediär bei DIPSO-Photolysen auftritt, wurde der Ester hergestellt und photolysiert. Bei einer DIPSO-Belichtung in Acetonitril wurde aus der Summe der Molmengen von Aceton und Isopropanol die Menge des intermediär entstandenen Sulfenesters ermittelt. Etwa diese Menge Sulfenester wurde im gleichen Lösungsmittelvolumen wie bei DIPSO belichtet. Jeder Versuch wurde zweimal unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Produktmengen in Tabelle 2.13 sind Mittelwerte aus diesen Messungen.

Tabelle 2.13 Vergleich der Belichtungen von DIPSO und PSIE
bei 254 nm in Acetonitril

		DIPSO	PSIE
$n_{\text{Propan}} \cdot 10^5$	[Mol]	59	5
$n_{\text{Propen}} \cdot 10^5$	"	82	4
$n_{\text{Aceton}} \cdot 10^5$	"	26	17
$n_{\text{iPrOH}} \cdot 10^5$	"	43	82
$n_{\text{iPr}_2\text{S}} \cdot 10^5$	"	25	—
$n_{\text{iPr}_2\text{S}_2} \cdot 10^5$	"	25	13

n: Molmenge

DIPSO: 0,3 molar in 50 ml CH_3CN 4 h belichtet

PSIE: 0,02 " " " " " 1 h " (100 % Zersetzung)

Srinivasan-Griffin-Reaktor

Der Ester zerfällt offensichtlich so, wie es seiner Struktur nach zu erwarten ist; hauptsächlich wird die S-O-Bindung primär gebrochen und als Hauptprodukte treten die Reaktionsprodukte der Alkoxy- und Alkylthioradikale auf (Prozeß (54) bis (57)). Die S-O-Bindungsspaltung von Sulfenestern bei Photolyse wird auch in der Literatur schon vermutet (Lit. 60).

Die Produktverteilung ist anders als bei DIPSO-Belichtungen.

Propen und Propan werden in untergeordnetem Maße gebildet, sie entstehen etwa im Verhältnis 0,8, was im Gegensatz steht zu den Verhältnissen > 1 bei DIPSO-Belichtungen.

Auffällig ist die geringe Ausbeute an Di-isopropyldisulfid bei PSIE-Belichtungen. Dies ist vermutlich mit dem Fehlen der zusätzlichen Bildungswege (60), (62), (70) und (77) für das Disulfid zu erklären, die bei DIPSO-Belichtungen vorhanden sind.

Am markantesten ist jedoch der große Unterschied im Isopropanol/Aceton-Verhältnis: es beträgt bei DIPSO 1,7 und bei PSIE 4,8. Hier drängt sich die Vermutung auf, daß ein Teil des Acetons bei DIPSO-Belichtungen auf einem anderen Weg entsteht.

Die 2-Propylthioradikale abstrahieren nur in sehr geringem Maße vom Acetonitril Wasserstoff, wie man an der praktisch vernachlässigbaren Isopropylmercaptanquantenausbeute bei Belichtung von DIPSO ersieht. Zum größten Teil dimerisieren die Radikale (Prozeß (57)).

2.4.2.4 Wasserstoffabstraktion durch Isopropylradikale, der zweite Weg zum Aceton (Prozeß (58) bis (60))

Nachdem für die Isopropylradikale, die nicht zum Sulfenester abreagieren, Dimerisierung und Disproportionierung nicht in Frage kommen, bleibt nur noch die Wasserstoffabstraktion zum einen vom Acetonitril und zum anderen vom Sulfoxid. Die bei der Abstraktion vom Acetonitril entstehenden Cyanomethylradikale leiten eine Polymerisation des Lösungsmittels ein und entziehen sich so dem Nachweis (Lit. 61). Die H-Abstraktion von Sulfoxiden wurde bisher immer als vernachlässigbar gering angesehen (Lit. 18, 34). Daß dies keineswegs der Fall ist, konnte mit einigen Deuterierungsversuchen nachgewiesen werden.

Um das Ausmaß der Wasserstoffabstraktion der Radikale von den Sulfoxiden festzustellen, wurden 1-2molare Lösungen von DMSO, DESO, DIPSO und DTBSO in Tri-deuteroacetonitril belichtet. Bei der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung der abgepumpten Gase ergaben sich die in Tabelle 2.14 zusammengefaßten Resultate.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde der Deuterierungsversuch von GOLLNICK und STRACKE (Lit. 18, 21) wiederholt: Bei Belichtung einer zweimolaren Lösung von Hexadeutero-dimethylsulfoxid in Acetonitril wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der obigen Arbeit ein vernachlässigbarer Deuterierungsgrad des entstandenen Methans erzielt. Dies steht nicht im Widerspruch zu den hier aufgezeichneten Resultaten, da bei Berechnung dieses Falles mehrere Isotopeneffekte miteinander multipliziert werden müssen und semiquantitativ einen Gesamteffekt von etwa 50 bis 100 ergeben.

Die Werte für die Abstraktion vom Sulfoxid sind weit größer als erwartet. Sie wurden mit dem größtmöglichen Isotopeneffekt für die Reaktion

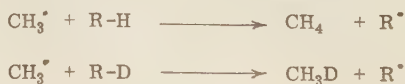


Tabelle 2.14 Wasserstoffabstraktion von Sulfoxiden durch Alkylradikale

	A	B	C
DMSO	23	77	32
DESO	17	83	38
DIPSO	5	95	70
DTBSO	45	55	13

A: Prozent Deuterierung des Alkans

B: Prozent H-Abstraktion vom Sulfoxid in deuteriertem Acetonitril

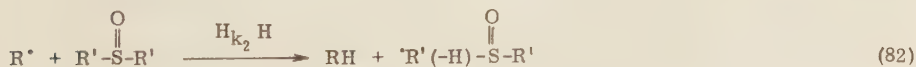
C: " " " " in undeuteriertem Acetonitril

2molare Lösungen in CD_3CN (1molar bei DTBSO) Belichtungsdauer: 1 h
(bei DIPSO, DTBSO), 2 h (DMSO; DESO); Wellenlänge: 254 nm

Srinivasan-Griffin-Reaktor

berechnet. Dieser beträgt nach GRAY (Lit. 62) 8 für $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{-CD}_3$, einem Lösungsmittel, das in den H-Donoreigenschaften dem Acetonitril recht nahe kommen dürfte (Dissoziationsenergien: Toluol 85 kcal/Mol; Acetonitril 86 kcal/Mol Lit. 53). Es wurde angenommen, daß dieser Isotopeneffekt auch für die höher substituierten Alkylradikale gilt. Damit wird sicher kein zu großer Fehler gemacht; der höchste theoretische Wert für diesen Reaktionstyp beträgt 8,8 (Lit. 63) und dieser wird sicher nicht erreicht, da selbst für das 2-Methylpropan die Dissoziationsenergie der tertiären und damit schwächsten C-H-Bindung dieser Radikale mit 91 kcal/Mol um 5 kcal/Mol größer ist als die des Acetonitrils. Werden kleinere Werte für den Isotopeneffekt eingesetzt, ergibt sich noch mehr H-Abstraktion vom Sulfoxid.

Folgende Gleichungen liegen der Berechnung zu Grunde:



Bei differentiellern Umsatz kann für die Reaktionsgeschwindigkeiten in Deuteroacetonitril geschrieben werden:

$$\frac{dc_{RD}}{dt} = H_{k_1} D \cdot c_{R\bullet} \cdot c_{CD_3CN} \quad (84)$$

$$\frac{dc_{RH_{SO}}}{dt} = H_{k_2} H \cdot c_{R\bullet} \cdot c_{SO} \quad (85)$$

Index SO: Sulfoxid $c_{RH_{SO}}$: Alkan, dessen H vom Sulfoxid stammt.

Division von (85) durch (84) ergibt:

$$\frac{dc_{RH_{SO}}}{dc_{RD}} = \frac{H_{k_2} H}{H_{k_1} D} \cdot \frac{c_{SO}}{c_{CD_3CN}} \quad (86)$$

Entsprechend gilt für eine Belichtung vom Sulfoxid in CH_3CN :

$$\frac{dc_{RH_{SO}}}{dc_{RH_{LM}}} = \frac{H_{k_2} H}{H_{k_1} H} \cdot \frac{c_{SO}}{c_{CH_3CN}} \quad (87)$$

$c_{RH_{LM}}$: Alkan, dessen H vom CH_3CN stammt.

Weiterhin gilt:

$$c_{CH_3CN} \sim c_{CD_3CN} \quad (88)$$

und

$$\frac{H_{k_1} H}{H_{k_1} D} = 8 \quad (89)$$

Mit den Gleichungen (86), (88) und (89) kann die Gleichung (87) umgeformt werden:

$$\frac{dc_{RH_{SO}}}{dc_{RH_{LM}}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{dc_{RH_{SO}}}{dc_{RD}} \quad (90)$$

Die Gleichung 90 gibt direkt das Verhältnis der H-Abstraktion vom Sulfoxid zu der vom undeuterten Lösungsmittel an, wenn das Verhältnis im deuterierten Lösungsmittel bekannt ist.

Da die H-Abstraktion vom DIPSO eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, muß das Schicksal des beim Prozeß (59) entstandenen (2)-Isopropylsulfinyl-propyl-(2)-radikals untersucht werden. Über Sulfoxidradikale dieser Art gibt es in der Literatur nur spärliche Hinweise (Lit. 64, 65, 66).

Bei der Einwirkung von thermisch hergestellten Cyclohexyloxyradikalen auf DIPSO entstehen Aceton und Di-isopropyldisulfid als einzige vom Sulfoxid stammende Produkte (Lit. 64).

Um das Schicksal der unter Photolysebedingungen entstehenden Isopropylradikale genauer zu studieren, wurde Azoisopropan, das mit niedriger Quantenausbeute ausschließlich in Isopropylradikale und Stickstoff zerfällt (Lit. 67), in Gegenwart von DIPSO unter Sauerstoffausschluß belichtet. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß das Licht ausschließlich vom Azoisopropan absorbiert wurde. Auch in diesem Fall wurde die Bildung von Aceton festgestellt, während Isopropanol praktisch nicht gebildet wurde. Beim Zerfall des DIPSO-Radikals wird daher wahrscheinlich der Weg (60) eingeschlagen.

2.4.2.5 Die Reaktionen des Sulfinylradikals und Folgereaktionen (Prozesse (61) bis (66))

Für die Alkylthioradikale wurde festgestellt, daß die Dimerisierung die H-Abstraktion weit überwiegt (Kap. 2.4.2.3). Da die Dissoziationsenergie der S-H-Bindung in Alkylmercaptanen mit 88 kcal/Mol (Lit. 53) größenordnungsmäßig derjenigen der O-H-Bindung in der Alkylsulfensäure (86 kcal/Mol, Lit. 18) entspricht, wird angenommen, daß auch im Fall der Sulfinylradikale die Dimerisierung die Hauptrolle spielt (Prozeß (61)).

Die Literatur über die Folgeprodukte der Sulfinylradikaldimerisierung ist nicht besonders umfangreich, leider werden fast nur Arylsulfinylradikale behandelt (Lit. 68 bis 71), ein Alkylsulfinylradikal wird einmal hergestellt (Lit. 60), Folgeprodukte werden jedoch nicht beschrieben.

Unter der Voraussetzung, daß sich Alkylsulfinylradikale ähnlich wie die entsprechenden Arylverbindungen verhalten, wurden die Prozesse (61) bis (66) der Literatur 71 entnommen.

2.4.2.6 Reaktionen der Propansulfensäure-(2) und des Propan-thiolsulfinsäure-(2)-isopropylesters

Die Oxidation von Sulfensäuren durch Sulfoxide zu Sulfin- (Prozeß (67)) und Sulfonsäuren (Prozeß (68)) wird in der Literatur 72 beschrieben.

Sulfensäuren sind thermisch instabile Verbindungen, die bei Sulfoxidphotolysen schon mehrmals als Zwischenprodukte formuliert wurden (Lit. 7b,21). Ihr thermisches Verhalten ist genauer studiert worden (Lit. 7a). Demnach kondensieren zwei Sulfensäuremoleküle zum Thiolsulfinsäureester (Prozeß (69)), der dann photochemisch oder thermisch zerfällt. Welcher der Wege (70) und (71) bis (80) tatsächlich eingeschlagen wird, läßt sich nicht einfach vorhersagen. Wahrscheinlich existieren beide Prozesse nebeneinander, da Thiolsulfinate bei 254 nm schnell photolysiert werden (Lit. 73) und unter den gegebenen Bedingungen leicht thermisch zerfallen (Lit. 74).

Die Schritte (71) bis (74) sind der Literatur 75, die Schritte (75) bis (80) der Literatur 74 entnommen.

Die Prozesse (71) bis (80) finden sehr leicht bei Raumtemperatur unter Sulfid- und Säurekatalyse statt. Freie Radikale können dabei nicht nachgewiesen werden (Lit. 74); begünstigt sind die Reaktionen in Acetonitril als Solvens. Die katalytische Rolle des Sulfids wird mit den Prozessen (72) bis (74) erläutert. Die Schritte (72) und (73) entsprechen formal der Anlagerung eines Isopropylthio-Kations an Di-isopropylsulfid, die Schritte (74) bis (76) der Anlagerung des gleichen Kations an den nucleophileren Schwefel des Thiolsulfinsäureesters.

2.4.2.7 Erweiterung des Reaktionsschemas auf andere Sulfoxide

Die beim DIPSO beobachteten Bildungswege für Olefin (Prozeß (50), (51)) spielen wahrscheinlich auch bei der Photolyse anderer Alkylsulfoxide eine Rolle, denn bei EMSO, iPMSO, TBMSO, DESO und DTBSO wurden nur vernachlässigbare Mengen an Dimerisierungsprodukten der Alkylradikale gefunden. IPMSO wurde zusätzlich in Anwesenheit von n-Tributyl-zinnhydrid belichtet, dabei wurde keine Veränderung des Propen/Propan-Verhältnisses festgestellt.

Das Modell der Sulfenesterzwischenstufe zur Erklärung der Entstehung der Alkoxyprodukte bei Sulfoxidphotolysen läßt sich bei allen hier behandelten Sulfoxiden verwenden.

Bei IPMSO werden Aceton und Isopropanol, bei DESO Äthanol und Acetaldehyd, bei DTBSO tert-Butanol und Aceton gefunden. Auffällig ist, daß bei EMSO und IPMSO auch spurenweise kein Methanol festgestellt werden kann. Falls die Methylkohlenstoff-Schwefelbindung gebrochen worden ist, erfolgt offensichtlich keine Rekombination der Primärradikale unter Bildung einer Methylkohlenstoff-Sauerstoffbindung. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten der Photolysen von DMSO (Lit. 18, 21) und Methyl-p-tolylsulfoxid (Lit. 11), bei denen auch kein Methanol gefunden wurde.

Mit folgenden Argumenten könnte man die Sonderstellung des Methylradikals gegenüber den anderen Alkylradikalen begründen:

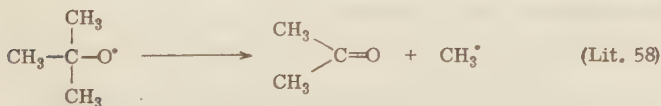
- 1) Das Methylradikal ist das kleinste aller Alkylradikale und ist deshalb am ehesten in der Lage, den Lösungsmittelkäfig zu durchbrechen und damit der Kombination zum Sulfenester auszuweichen.
- 2) Die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel ist beim Methylradikal vor den anderen Reaktionen bevorzugt.

Zwischen den hier genannten Argumenten kann mit den bisher erzielten Versuchsergebnissen nicht entschieden werden, vielleicht sind sie beide richtig.

Eine bisher noch nicht geklärte Frage ist die Entstehung des Acetons bei DTBSO-Belichtungen. Die bei der Reaktion

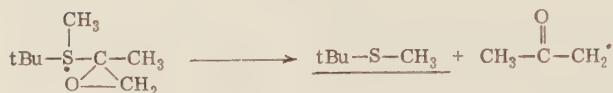
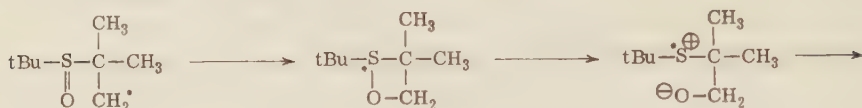


entstehenden tert-Butoxy-radikale sollten nach



in Aceton und Methylradikale zerfallen. Diesem Reaktionsweg widerspricht die Tatsache, daß bei DTBSO-Belichtungen kein Methan gefunden wird. Eine Addition der Methylradikale an die Dreifachbindung des Acetonitrils erfolgt nicht, da die Methanquantenausbeuten bei Belichtung von DMSO (Lit. 18) und Methyl-p-tolyl-sulfoxid (Lit. 11) beim Wechsel zu Lösungsmitteln ohne Mehrfachbindungen gleich bleiben.

Der Zerfall des bei H-Abstraktion vom DTBSO gebildeten Radikals:



in der hier geschilderten Weise ist ebenfalls ausgeschlossen, da t-Butyl-methylsulfid nicht gefunden wird.

2.4.3 Sensibilisierte Photolysen

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die Sensibilisierungen durch Benzol und Durol behandelt, die Reaktionen mit n- π^* -Triplettensensibilisatoren wurden in Kapitel 2.2.3.3 erwähnt.

Da die Benzol-sensibilisierte Photolyse von DMSO mit dem Triplettlöcher Cyclohexen nur sehr schlecht zu löschen ist (Lit. 18, 21) und die Fluoreszenz des Benzols mit Alkylsulfoxiden gelöscht werden kann (Lit. 18, 21 und Kap. 2.4.4.1), wird angenommen, daß das Benzol seine Singulettenergie auf die Alkylsulfoxide überträgt.

Aus der Abhängigkeit der Quantenausbeuten der Belichtungsprodukte von der Sulfoxidkonzentration läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} berechnen, mit der die Anregungsenergie vom Sensibilisator auf das Sulfoxid übertragen wird (Kap. 2.4.3.3).

Wenn diese Konstante etwa so groß ist wie die Energieübertragungskonstante k_{ET} , die man aus den Lösungen der Fluoreszenz des Sensibilisators durch das Sulfoxid erhält (Kap. 2.4.4.1), so ist dies wieder ein Hinweis auf Singulettenergieübertragung vom Sensibilisator auf das Sulfoxid.

Aus k_{ET} kann dann die Singulettenergie des Sulfoxids berechnet werden (Kap. 2.4.3.1).

2.4.3.1 Auswahl der Sensibilisatoren

SANDROS (Lit. 76) hat eine Gleichung aufgestellt, die eine Beziehung herstellt zwischen der Energiedifferenz $\Delta E = E_D - E_A$ des Energiedonors und -acceptors und der Konstanten k_{ET} :

$$\frac{k_{ET}}{k_{ETmax}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{-\Delta E}{R \cdot T}}} \quad (91)$$

Hierbei ist k_{ETmax} die Geschwindigkeitskonstante für die diffusionskontrollierte Energieübertragung, die restlichen Symbole haben die übliche Bedeutung. Aufgestellt worden ist die Gleichung für Triplettenenergieübertragungsprozesse unter der Voraussetzung, daß die Übertragung ein reversibler Prozeß ist. Der Ansatz und mathematische Formalismus läßt eine Anwendung dieser Gleichung auch auf Singulettenergieübertragungsprozesse zu.

Bei Kenntnis von k_{ET} , k_{ETmax} und der Sensibilisator-Singulettenergie läßt diese Beziehung die Berechnung der Singulettenergie des Acceptors zu. Wie auch qualitativ zu erwarten, erfolgt die Energieübertragung um so besser, je mehr der Prozeß exotherm wird; wenn die Donorenergie 3 kcal/Mol über dem Acceptorniveau liegt, erfolgt sie diffusionskontrolliert.

Man sucht daher Sensibilisatoren, deren Singulettenergien möglichst dicht bei der des Acceptors liegen. Die Energien der niedrigsten angeregten Singulettens der hier besprochenen Sulfoxide wurden aus den Endabsorptionen in den UV-Spektren abgeschätzt. Für DIPSO lag der Wert bei 114 kcal/Mol (siehe Kap. 2.2.2). Es sollte demnach grade noch möglich sein, mit Benzol, dem gebräuchlichen nichtgasförmigen Sensibilisator mit der höchsten Singulettenergie ($E_S = 110$ kcal/Mol, Lit. 77), diesen Zustand direkt zu erreichen. Zudem überträgt Benzol die Energiemenge, die das Sulfoxid auch bei direkter Einstrahlung mit 254 nm erhält (~ 112 kcal/Mol). Bei Durol ($E_S = 103$ kcal/Mol, Lit. 77) ist der Prozeß stärker endotherm und k_{ET} sollte deutlich kleiner sein als beim Benzol.

2.4.3.2 Photolysebedingungen und -produkte

Die Belichtungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor mit Quecksilberniederdrucklampen bei 254 nm durchgeführt. Die Belichtungsgefäße waren zylindrische Quarzküvetten von 1,8 cm Durchmesser.

Wegen der günstigen Absorptionsverhältnisse (Benzol: $\epsilon_{254} \sim 250$; Durol: $\epsilon_{254} \sim 250$; DIPSO: $\epsilon_{254} \sim 4$) war es möglich, mit sehr geringen Sensibilisatorkonzentrationen zu arbeiten, womit die Excimerenbildung des Sensibilisators unwahrscheinlich wird, die in der Literatur 78 beschrieben ist. Die Excimeren können auch Energie übertragen und komplizieren so die Interpretation der Ergebnisse (Lit. 18, 21).

Da auch die Sulfoxidkonzentration unter 0,1 Mol/l gehalten wurde, kann eine mögliche Energieübertragung auf das Dimere des Sulfoxids (Fall 2, Kap. 2.4.1.2) vernachlässigt werden. Ebenso wäre eine mögliche Excimerenbildung beim Sulfoxid (Fall 3, Kap. 2.4.1.2) hier wahrscheinlich stark zurückgedrängt. Das Modell für die Kinetik der sensibilisierten Belichtungen enthält daher nur das Schema zur Anregung des monomeren Sulfoxids. Daß der bimolekulare Prozeß zur Propenbildung in diesem Konzentrationsbereich keine große Rolle spielt, erkennt man auch daran, daß in den Tabellen 2.15 und 2.16 keine Konzentrationsabhängigkeit des Propen/Propanverhältnisses feststellbar ist.

Zur Vermeidung von Löschreaktionen durch Sauerstoff wurden die Lösungen vor der Belichtung entgast. Von den entstandenen Photolyseprodukten wurden nur die Gase untersucht. Neben Propan und Propen war bei den Benzol- und Durol-sensibilisierten Belichtungen mit weniger als 1 % der Propenmenge 2,3-Dimethylbutan vorhanden.

2.4.3.3 Mechanismus und Kinetik der sensibilisierten Photolyse von DIPSO

Nachdem im vorhergehenden Kapitel festgestellt wurde, daß wegen der geringen Konzentrationen der Reaktionspartner bimolekulare Reaktionen von untergeordneter Bedeutung sind, wird folgendes vereinfachtes Reaktionsschema aufgestellt:

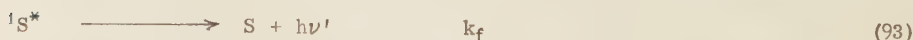
S = Sensibilisator

SO = DIPSO

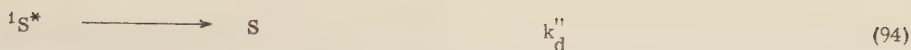
Reaktionen des Sensibilisators



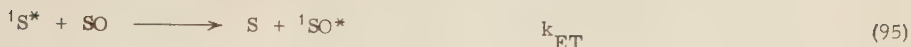
Absorption



Fluoreszenz

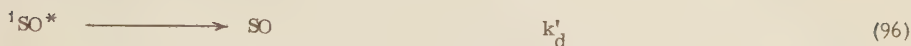


internal conversion und intersystem crossing

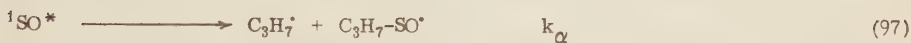


Sensibilisierung

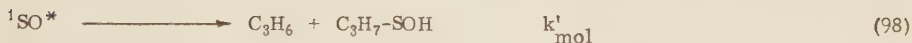
Reaktionen des Sulfoxids



internal conversion



α -Spaltung



Propanbildung

Die Reaktionen (96) bis (98) sind aus Kapitel 2.4.1.2 entnommen.

Die Formeln für die Kinetik werden unter der Annahme von steady-state-Bedingungen aufgestellt (Lit. 45).

Für die Quantenausbeute der Bildung von angeregtem Singulett-sulfoxid $\Phi_{^1SO^*}$ ergibt sich:

$$\Phi_{^1SO^*} = \frac{k_{ET} \cdot c_{SO}}{k_f + k_d'' + k_{ET} \cdot c_{SO}} \quad (99)$$

und für die Quantenausbeute an Isopropylradikalen:

$$\Phi_{iPr^*} = \Phi_{^1SO^*} \cdot \frac{k_\alpha}{k_\alpha + k_d' + k_{mol}'} \quad (100)$$

Unter Einbeziehung von Gleichung (2) (Kap. 2.4.1.2) erhält man für die Propanquantenausbeute:

$$\Phi_{\text{Propan}} = \delta \cdot \Phi_{i\text{Pr}} \quad (101)$$

und

$$\frac{1}{\Phi_{\text{Propan}}} = \frac{(k_{\alpha} + k'_d + k'_{\text{mol}}) \cdot (k_f + k''_d)}{\delta \cdot k_{\alpha} \cdot k_{\text{ET}}} \cdot \frac{1}{c_{\text{SO}}} +$$

$$= M \quad (102)$$

$$\frac{(k_{\alpha} + k'_d + k'_{\text{mol}}) \cdot k_{\text{ET}}}{\delta \cdot k_{\alpha} \cdot k_{\text{ET}}}$$

$$= B$$

Wenn diese Formel die Kinetik richtig beschreibt, muß die Auftragung der reziproken Propanquantenausbeute gegen die reziproke Sulfoxidkonzentration eine Gerade ergeben.

Durch Division von B durch M erhält man:

$$\frac{B}{M} = \frac{k_{\text{ET}}}{k_f + k''_d} \quad (103)$$

Die wahre Lebensdauer des Sensibilisators τ_{1S^*} wird definiert zu:

$$\tau_{1S^*} = (k_f + k''_d)^{-1} \quad (104)$$

Damit wird

$$\frac{B}{M} = \tau_{1S^*} \cdot k_{\text{ET}} \quad (105)$$

und

$$k_{\text{ET}} = \frac{B}{M \cdot \tau_{1S^*}} \quad (106)$$

d.h. die Energieübertragungskonstante kann aus dem Abschnitt der Ordinate B, dem Anstieg der Geraden M und der wahren Lebensdauer des Sensibilisators τ_{1S^*} berechnet werden.

Für die Quantenausbeute von Propan gilt:

$$\Phi_{\text{Propan}} = \Phi_{\text{I SO}} \cdot \frac{k'_{\text{mol}}}{k_{\alpha} + k'_{\text{d}} + k'_{\text{mol}}} \quad (107)$$

Da diese Gleichung bis auf k'_{mol} im Zähler der Gleichung (100) entspricht (in der k_{α} steht), erhält man eine Geradengleichung, die der Gleichung für das Propan entspricht.

Im Nenner der Gleichung muß nur jeweils statt k_{α} k'_{mol} geschrieben werden.

Damit erhält man auch hier:

$$\frac{B}{M} = \frac{k_{\text{ET}}}{k_f + k'_{\text{d}}} \quad \triangleq \quad (103)$$

Man muß also für k_{ET} den gleichen Wert erhalten wie beim Propan.

Die Meßergebnisse der Kinetiken mit Benzol und Durol als Sensibilisatoren sind in den Tabellen 2.15 und 2.16 sowie den Abbildungen 2.20 bis 2.23 zusammengefaßt.

Tabelle 2.15 Benzol-sensibilisierte Photolyse von DIPSO in Acetonitril

c [Mol/l]	A	Φ_{Propan} •10 ³	Φ_{Propan} •10 ³	$\frac{\Phi_{\text{Propan}}}{\Phi_{\text{Propan}}}$
0,0126	2	2,3	4,3	1,87
0,0189	3	3,6	6,5	1,81
0,0251	4	5,3	9,9	1,87
0,0314	5	5,0	9,4	1,88
0,0377	6	6,1	11,6	1,90
0,0503	8	10,2	15,9	1,56
0,0629	10	9,2	17,2	1,87
0,0691	11	10,2	15,8	1,55
0,0754	12	10,8	16,5	1,53

A: Prozent Absorption durch das Sulfoxid

c: Konzentration des Sulfoxids, Lösungsmittel: Acetonitril

Benzolkonzentration: $8,63 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

20 ml Belichtungslösung 15 min. Belichtungsdauer

Wellenlänge: 254 nm Srinivasan-Griffin-Reaktor

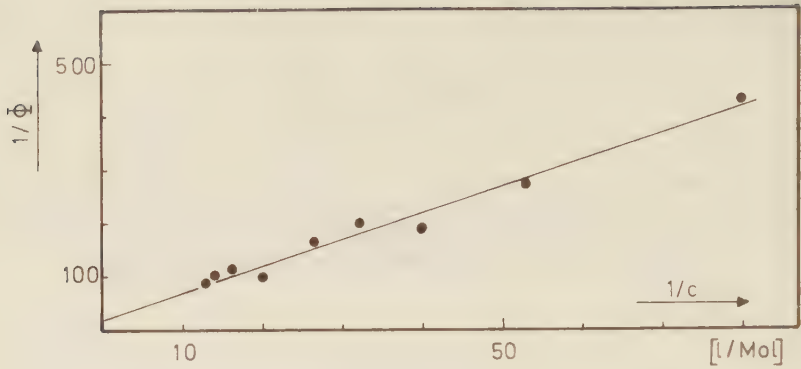


Abb. 2.20 DIPSO Benzol-sensibilisierte Belichtungen; Propan
Srinivasan-Griffin-Reaktor; 20 ml Lösung in CH_3CN
Belichtungsdauer: 15 min

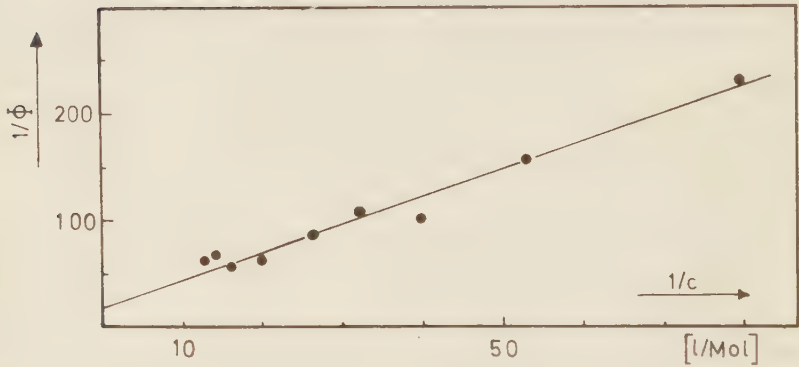


Abb. 2.21 DIPSO Benzol-sensibilisierte Belichtungen; Propen
Srinivasan-Griffin-Reaktor; 20 ml Lösung in CH_3CN
Belichtungsdauer: 15 min

Tabelle 2.16 Durol-sensibilisierte Photolyse von DIPSO in Acetonitril

c [Mol/l]	A	Φ_{Propan} ·10 ³	Φ_{Propen} ·10 ³	$\frac{\Phi_{\text{Propen}}}{\Phi_{\text{Propan}}}$
0,0063	1	0,98	1,3	1,33
0,0126	2	3,3	3,2	0,97
0,0126	2	2,2	2,9	1,32
0,0157	3	2,2	3,3	1,50
0,0189	3,5	3,0	3,8	1,27
0,0251	5	6,9	5,7	0,83
0,0251	5	3,6	5,0	1,39
0,0377	7	6,5	8,0	1,23
0,0503	9	9,3	9,3	1,00
0,0629	11	5,4	9,4	1,74
0,0629	11	6,4	8,8	1,38
0,0629	11	7,8	10,4	1,33
0,0879	14	10,2	12,7	1,25

Bedeutung der Symbole: Tabelle 2.15

Durolkonzentration: $7,97 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

20 ml Belichtungslösung

15 min Belichtungsdauer

Wellenlänge: 254 nm

Srinivasan-Griffin-Reaktor

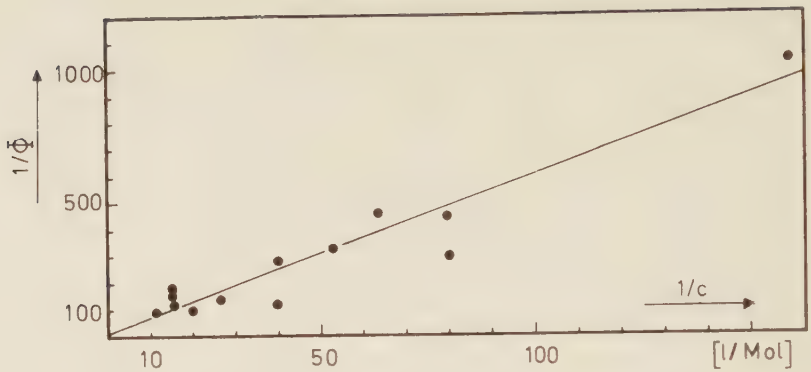


Abb. 2.22 DIPSO Durol-sensibilisierte Belichtungen; Propan
Srinivasan-Griffin-Reaktor; 20 ml Lösung in CH_3CN
Belichtungsdauer: 15 min

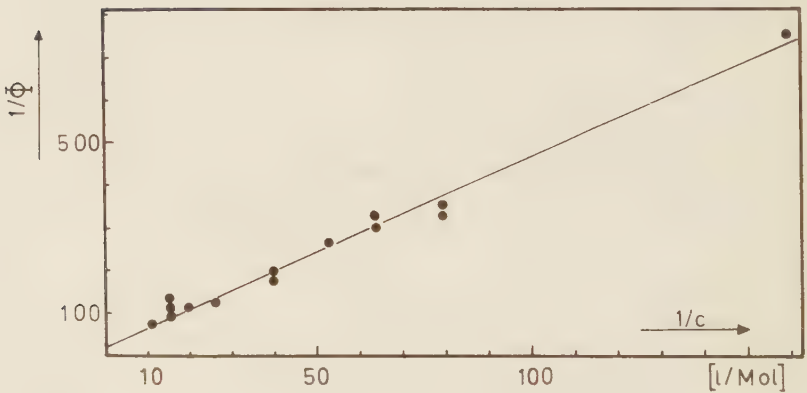


Abb. 2.23 DIPSO Durol-sensibilisierte Belichtungen; Propen
Srinivasan-Griffin-Reaktor; 20 ml Lösung in CH_3CN
Belichtungsdauer: 15 min

Die Linearität der in den Abbildungen 2.20 bis 2.23 dargestellten Geraden ist laut Regressionsrechnung mit mehr als 99,9 % Wahrscheinlichkeit belegt (Lit. 80, 81). Offensichtlich beschreibt der gewählte Mechanismus die Versuchsergebnisse richtig.

Die Auswertung der Kinetik befindet sich in Tabelle 2.17.

Tabelle 2.17 DIPSO sensibilisierte Photolysen

Berechnung von k_{ET} aus dem Ordinatenabschnitt B und der Steigung M der Regressionsgeraden nach Gleichung (106)

Sensibilisator	Produkt	M	B	r	k_{ET} [$l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$]
Benzol	Propan	5,0	21	0,988	$(1,2 \pm 0,7) \cdot 10^8$
	Propen	2,6	19	0,988	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^8$
Durol	Propan	5,9	20	0,954	$(1,2 \pm 2,1) \cdot 10^8$
	Propen	4,4	22	0,991	$(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^8$

M = Anstieg B = Ordinatenabschnitt r = Korrelationsfaktor

Bedingungen wie Tabellen 2.15 und 2.16

Benzol: $\tau_{S^*} = 33,6 \text{ nsec}$ (Lit. 79)

Durol: $\tau_{S^*} = 28,6 \text{ nsec}$ (Lit. 79)

Die erhaltenen Werte für k_{ET} sind im Rahmen der Fehler für alle Bestimmungen gleich groß. Der sehr große Fehler ist dadurch bedingt, daß der kleine Ordinatenabschnitt mit einer großen Standardabweichung in die Berechnungen eingeht. Die zu erwartende Tendenz, daß mit sinkender Sensibilisatorenergie k_{ET} sinkt (Kap. 2.4.3.1), ist hier wegen des großen Fehlers nicht zu bemerken. Dieser Trend zeigt sich deutlich bei den wesentlich genaueren k_{ET} -Werten, die durch Fluoreszenzlöschversuche bestimmt wurden (Kap. 2.4.4). Die hier ermittelten Größen dienen daher auch nur dem Vergleich mit letzteren Werten, um eine Aussage über den Anregungszustand zu machen, aus dem das Sulfoxid zerfällt (Kap. 2.4.3). Die Singulettenergien der Sulfoxide werden deshalb auch erst im Kapitel 2.4.4.1 berechnet.

2.4.4 Fluoreszenzlöschungen

Der im Kapitel 2.4.3.3 aufgestellte Mechanismus für die sensibilisierte Photolyse von DIPSO gilt genauso für die Fluoreszenzlöschungen, bei letzteren wird die sensibilisierte Photolyse sozusagen aus der Sicht des Sensibilisators betrachtet.

In dem Ausmaß, in dem Energie vom Sensibilisator auf das Sulfoxid übertragen wird (die dann für den Zerfall des Moleküls zur Verfügung steht), muß die Fluoreszenz des Sensibilisators gelöscht werden.

Mit den Reaktionen (92) bis (95) kann für das Verhältnis der Quantenausbeute der Fluoreszenz ohne Sulfoxidzusatz Φ_f^0 zu der Quantenausbeute der Fluoreszenz mit Sulfoxidzusatz Φ_f folgender Ausdruck geschrieben werden:

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + \frac{k_{ET}}{k_f + k_i' d} \cdot c_{SO} \quad (108)$$

$$= m$$

Nach dieser Gleichung besteht zwischen dem Quotienten der Fluoreszenzquantenausbeuten und der Konzentration des Sulfoxids ein linearer Zusammenhang.

Die Energieübertragungskonstante k_{ET} kann mit Gleichung (104) aus dem Anstieg m der Geraden berechnet werden:

$$k_{ET} = m \cdot \tau_{1S*}^{-1} \quad (109)$$

Die hier abgeleitete Formel kann auf alle Sulfoxide und alle Sensibilisatoren angewendet werden. Die im Kapitel 2.4.3.2 besprochenen Vereinfachungen der Kinetik gelten auch hier, da verdünnte Lösungen der Sensibilisatoren in Acetonitril gemessen und auch die Sulfoxidkonzentrationen im allgemeinen sehr klein gehalten wurden.

2.4.4.1 Löschung der Fluoreszenz des Benzols und Bestimmung der Singulettenergien der Dialkylsulfoxide

Die Benzolkonzentration betrug bei allen Messungen 0,065 Mol/l in Acetonitril. Die Sulfoxidkonzentrationen wurden jeweils zwischen 0,02 bis 0,2 Mol/l variiert, nur beim DTBSO wurden sie eine Zehnerpotenz kleiner gewählt. Jede Messung wurde so lange fortgesetzt, bis die Linearität der berechneten Geraden eine Zuverlässigkeit von

mindestens 99,9 % hatte. Wegen der großen Streuung der Werte mußten bis zu 21 Wertepaare bestimmt werden. Die erwähnte Zuverlässigkeit konnte nur bei der Löschung durch DMSO nicht erzielt werden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 2.24 bis 2.31 dargestellt.

Hierbei bedeuten:

r = Korrelationsfaktor (Lit. 81) m = Steigung
 t = "student's-t"-Wert (Lit. 81) b = Ordinatenabschnitt

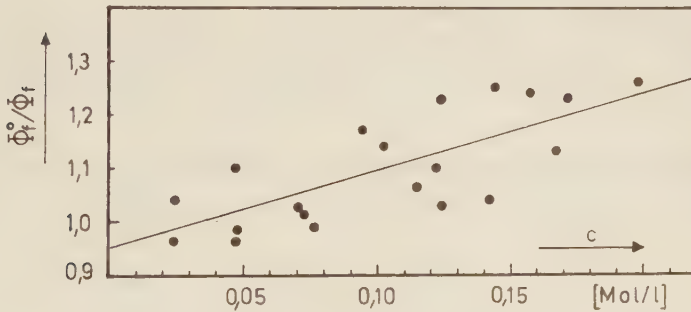


Abb. 2.24 Fluoreszenzlöschung von Benzol mit EMSO; Zeiss ZFM 4C

$r = 0,765$; $m = 1,4 \pm 0,5$; $b = 0,95 \pm 0,05$; $t = 5,17$

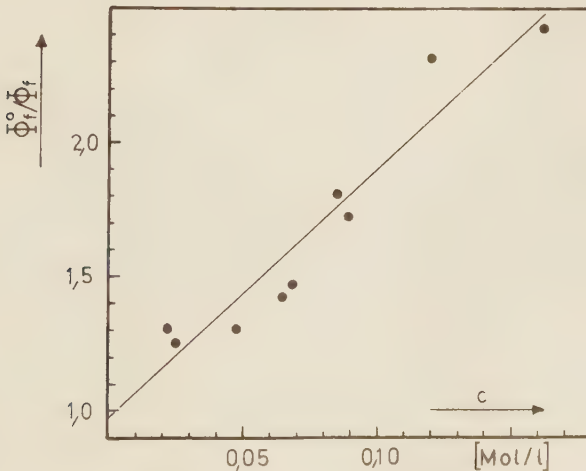


Abb. 2.25 Fluoreszenzlöschung von Benzol mit IPMSO; Zeiss ZFM 4C

$r = 0,965$; $m = 9,3 \pm 1,7$; $b = 1,0 \pm 0,1$; $t = 10,45$

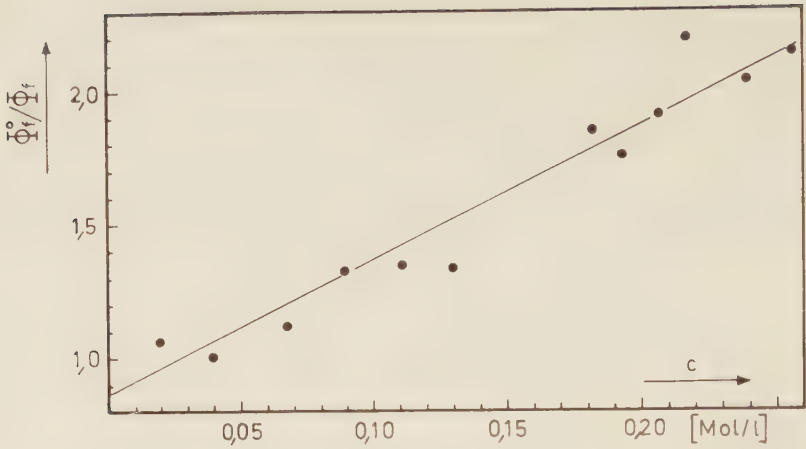


Abb. 2.26 Fluoreszenzlösung von Benzol mit TBMSO; Zeiss ZFM 4 C
 $r = 0,969$; $m = 5,0 \pm 0,8$; $b = 0,9 \pm 0,1$; $t = 13,12$

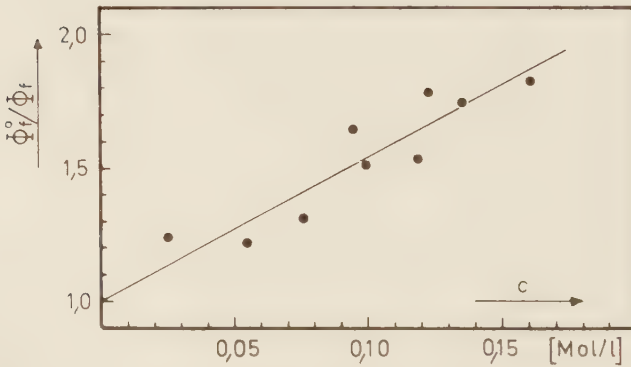


Abb. 2.27 Fluoreszenzlösung von Benzol mit IAMSO^{a)}; Zeiss ZFM 4 C
 $r = 0,949$; $m = 5,3 \pm 1,1$; $b = 1,0 \pm 0,1$; $t = 8,55$

a) IAMSO = Isoamyl-methylsulfoxid

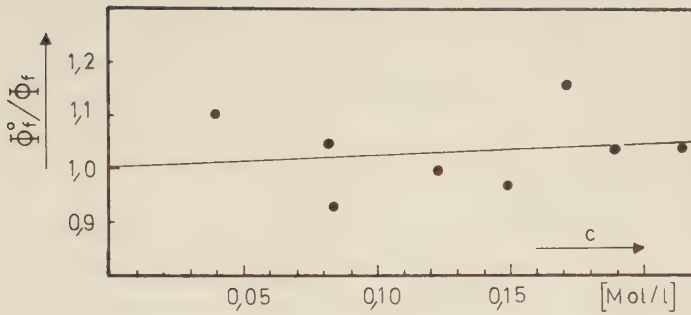


Abb. 2.28 Fluoreszenzlösung von Benzol mit DMSO; Zeiss ZFM 4 C

$r = 0,185$; $m = 0,2 \pm 0,7$; $b = 1,0 \pm 0,1$; $t = 0,5$

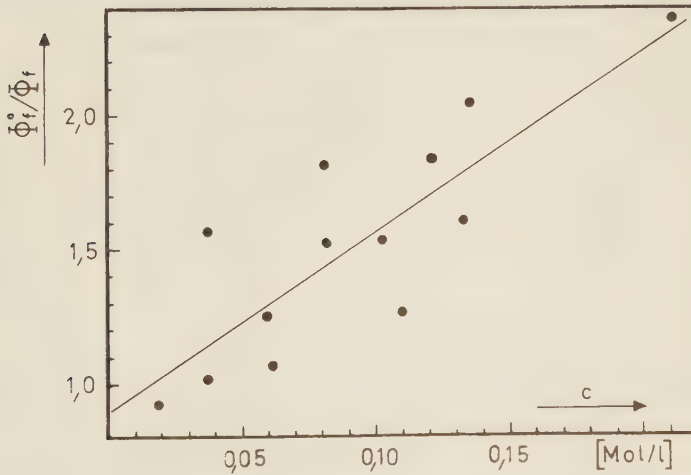


Abb. 2.29 Fluoreszenzlösung von Benzol mit DESO; Zeiss ZFM 4 C

$r = 0,849$; $m = 6,4 \pm 2,1$; $b = 0,9 \pm 0,2$; $t = 5,58$

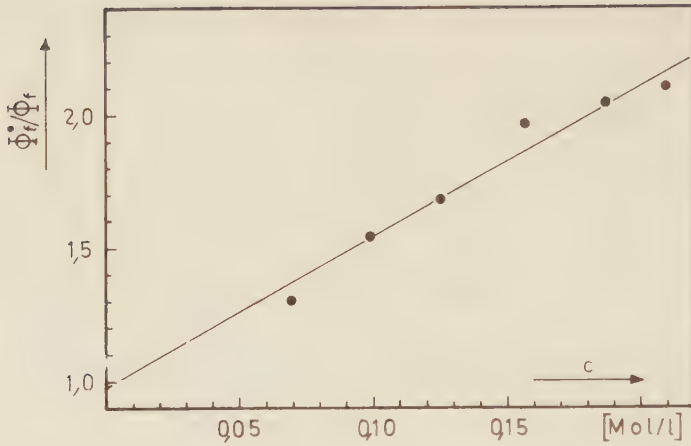


Abb. 2.30 Fluoreszenzlöschung von Benzol mit DIPSO; Zeiss ZFM 4 C
 $r = 0,991$; $m = 5,6 \pm 0,7$; $b = 1,0 \pm 0,1$; $t = 16,37$

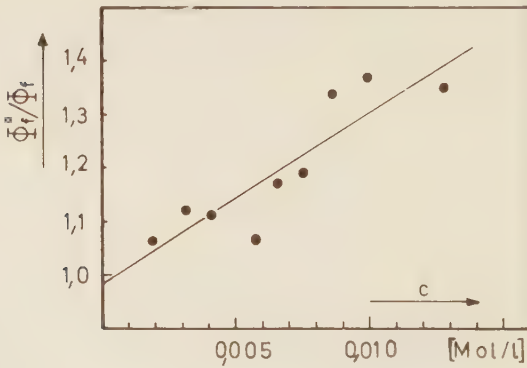


Abb. 2.31 Fluoreszenzlöschung von Benzol mit DTBSO; Zeiss ZFM 4 C
 $r = 0,905$; $m = 31 \pm 10$; $b = 0,99 \pm 0,03$; $t = 6,01$

Die bei Steigung und Ordinatenabschnitt angegebenen Fehlergrenzen sind die unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade korrigierten Standardabweichungen, die sogenannten Vertrauensgrenzen (Lit. 80). Es wurde bei der Berechnung dieser Fehler willkürlich festgelegt, daß der wahre Wert der Messung mit 90 % Wahrscheinlichkeit innerhalb der Fehlergrenzen liegen soll.

Die aus den Anstiegen der Geraden ermittelten Werte für die Energieübertragungskonstanten der verschiedenen Sulfoxide sind in Tabelle 2.18 zusammengefaßt. Nach Formel (91) (Kap. 2.4.3.1) wurden die Singulettenergien E_S der Sulfoxide berechnet und in die Tabelle mit aufgenommen. Zugrunde gelegt wurden die Singulettenergie des Benzols ($E_S = 110 \text{ kcal/Mol}$) und $k_{ET\max} = k_{\text{diff}}$. In Acetonitril ist $k_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Lit. 45, 57).

Tabelle 2.18 Fluoreszenzlöschung von Benzol durch Dialkylsulfoxide, Energieübertragungskonstanten und Singulettenergien der Sulfoxide

	k_{ET} [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Fehler %	E_S [$\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$]
DMSO	$6,0 \cdot 10^6$	350	115
EMSO	$4,3 \cdot 10^7$	34	114
IPMSO	$2,8 \cdot 10^8$	18	113
TBMSO	$1,5 \cdot 10^8$	17	113
IAMSO ¹⁾	$1,6 \cdot 10^8$	21	113
DESO	$1,9 \cdot 10^8$	32	113
DIPSO	$1,7 \cdot 10^8$	13	113
DTBSO	$9,3 \cdot 10^8$	31	112

¹⁾ : IAMSO = Isoamyl-methylsulfoxid

Die in Tabelle 2.18 angegebenen Singulettenergien sind wahrscheinlich die bisher genauesten Werte. Der in Lit. 18, 21 für DMSO angegebene Wert von 105 kcal/Mol erscheint nach den hier erzielten Ergebnissen zu niedrig, die Energieübertragung von Benzol auf DMSO müßte diffusionskontrolliert erfolgen, wenn dieser Wert richtig wäre.

Vergleicht man den Wert für DIPSO $k_{ET} = 1,7 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ mit dem aus den Benzol-sensibilisierten Photolysen ermittelten Wert $\phi k_{ET} = 1,65 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Dies beweist, daß DIPSO aus dem angeregten Singulettzustand heraus zerfällt.

2.4.4.2 Löschung der Fluoreszenz von Durol und Naphthalin

Die Sensibilisatorkonzentrationen lagen zwischen 0,03 und 0,07 Mol/l, die benötigten Sulfoxidkonzentrationen betrugen 0,03 bis 0,2 Mol/l beim Durol und 0,1 bis 1,5 Mol/l beim Naphthalin. Es wurde auf die gleiche Genauigkeit hingearbeitet wie im vorhergehenden Kapitel.

Die erzielten Geraden sind in den Abbildungen 2.32 bis 2.35 zu sehen.

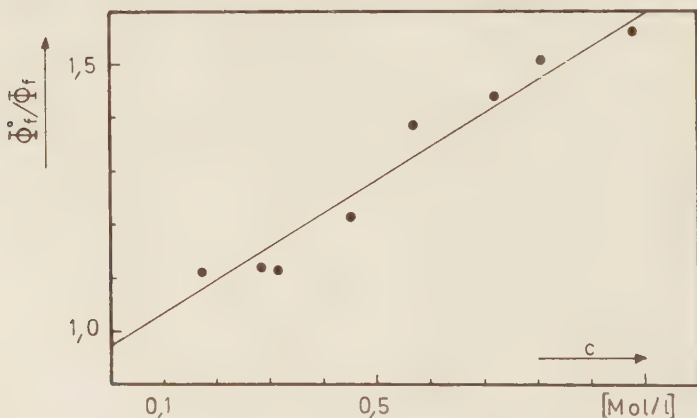


Abb. 2.32 Fluoreszenzlöschung von Durol mit DIPSO; Zeiss ZFM 4 C
 $r = 0,981$; $m = 0,62 \pm 0,09$; $b = 0,98 \pm 0,05$; $t = 13,43$

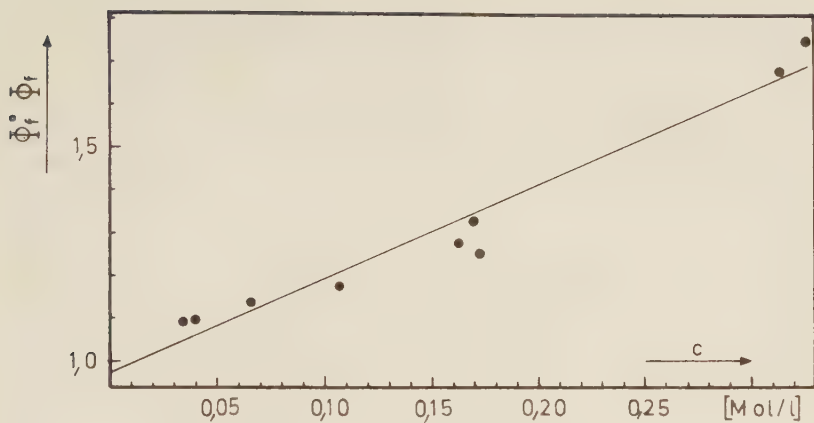


Abb. 2.33 Fluoreszenzlöschung von Durol mit DTBSO; Zeiss ZFM 4 C

$r = 0,981$; $m = 2,18 \pm 0,28$; $b = 1,0 \pm 0,5$; $t = 14,25$

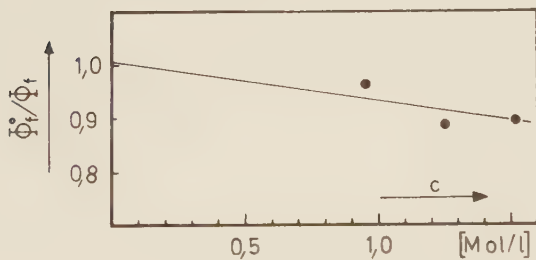


Abb. 2.34 Fluoreszenzlöschung von Naphthalin mit DIPSO;

Zeiss ZFM 4 C; $m = -0,07$; $b = 1,006$

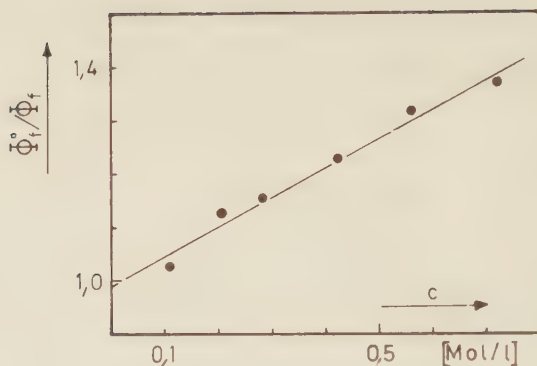


Abb. 2.35 Fluoreszenzlöschung von Naphthalin mit DTBSO;
Zeiss ZFM 4C; $r = 0,992$; $m = 0,54 \pm 0,06$;
 $b = 0,99 \pm 0,03$; $t = 39,1$

Beim negativen Anstieg der Fluoreszenzlöschungsgeraden des Naphthalins durch DIPSO macht sich eine Verfälschung des Ergebnisses durch die Änderung der physikalischen Eigenschaften in der Meßreihe (z.B. Viskosität) bemerkbar (Lit. 55), da mit großen Konzentrationen gearbeitet werden mußte.

Die berechneten k_{ET} -Werte befinden sich in Tabelle 2.19. Den berechneten Werten liegen folgende Singulettenergien zu Grunde:

Durol: $E_S = 103 \text{ kcal/Mol}$ (Lit. 79)

Naphthalin: $E_S = 92 \text{ kcal/Mol}$ (Lit. 77)

Tabelle 2.19 Fluoreszenzlöschung von Durol und Naphthalin durch DIPSO und DTBSO
Energieübertragungskonstanten bei 25°C

Sensibilisator	Sulfoxid	k_{ET} [$l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	Fehler %	k'_{ET} [$l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]
Durol	DIPSO	$2,2 \cdot 10^7$	14	$9,3 \cdot 10^2$
	DTBSO	$7,6 \cdot 10^7$	13	$5,0 \cdot 10^3$
Naphthalin	DTBSO	$5,7 \cdot 10^6$	12	$4,3 \cdot 10^{-5}$

k'_{ET} = mit Hilfe der Formel (91) und den Singulettenergien aus Tabelle 2.18 berechnete Energieübertragungskonstanten

Auffällig ist, daß die gemessenen k_{ET} -Werte um etwa 4 Zehnerpotenzen beim Durol und um 11 Zehnerpotenzen bei Naphthalin größer sind, als nach dem Energieunterschied zwischen Singulettenergie des Sensibilisators und des Sulfoxids zu erwarten wäre. Die theoretisch zu erwartenden Werte sind als k'_{ET} in die Tabelle 2.19 mit aufgenommen. Als Singulettenergien der Sulfoxide wurden die in Tabelle 2.18 errechneten Werte eingesetzt.

Daß die Senkung der Sensibilisatorenergie wenig Einfluß auf die Energieübertragung und damit auf die Photolyse von DIPSO hat, ersieht man aus den Tabellen 2.15 und 2.16. Bei gleicher Sulfoxid- und etwa gleicher Sensibilisatorkonzentration von Benzol und Durol erhält man etwa gleiche Quantenausbeuten von Propan oder Propen.

Als Erklärungsmöglichkeit für die so hoch über dem theoretisch zu erwartenden Wert liegende Energieübertragungskonstante bietet sich die Bildung eines Exciplexes zwischen dem angeregten Sensibilisator und dem Sulfoxid an. Dieser Exciplex zerfällt dann in die beobachteten Photolyseprodukte oder deaktiviert zu den Ausgangsmolekülen im Grundzustand. Der direkte Nachweis des Exciplexes war nicht möglich, da eine Exciplexfluoreszenz des DIPSO/Durol- oder DIPSO/Benzolgemisches in Acetonitril nicht beobachtet werden konnte.

Für den besonders hohen k_{ET} -Wert beim Naphthalin bietet sich als zusätzliche Erklärung noch die Energieübertragung vom Sensibilisator auf das Dimere des DTBSO an. Die Konzentrationen des Sulfoxids mußten bis zu etwa 0,8 Mol/l gesteigert werden, um merkliche Fluoreszenzlöschung zu erhalten. Bei diesen Konzentrationen kann Dimerisierung schon eine Rolle spielen. Bei der Löschung der Durolfluoreszenz ist Dimerenbildung wegen der geringen Sulfoxidkonzentrationen auszuschließen.

Falls die Bildung eines Exciplexes auch schon bei der Benzol-sensibilisierten Photolyse der Sulfoxide eine Rolle spielen sollte, würde dies bedeuten, daß die in Tabelle 2.18 angegebenen Singulettenergien der Sulfoxide Mindestwerte wären. Wesentlich höhere Werte sind aber wegen der Schätzwerte aus den Absorptionskanten (Kap. 2.2.2), (Tabelle 2.4) nicht zu erwarten.

2.4.5 Belichtungen und UV-Spektren unter Sauerstoffatmosphäre

Zur Prüfung der Frage, inwieweit die Alkene bei Alkylsulfoxidphotolysen ohne das Auftreten freier Radikale gebildet werden (Kap. 2.4.2.2), sollten die Sulfoxide in Sauerstoffatmosphäre belichtet werden, da Sauerstoff als hervorragender Radikalfänger bekannt ist (Lit. 82).

Da die Sauerstoffkonzentration in Acetonitril bei 25°C laut GOLLNICK und STRACKE (Lit. 18, 21) bei Sättigung $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l beträgt, dürfen nur sehr verdünnte Lösungen der Sulfoxide für kurze Zeit belichtet werden, damit die Produktkonzentration weit unter der Sauerstoffkonzentration bleibt. Zum Vergleich wurde jede Belichtung unter sonst exakt gleichen Bedingungen nochmals entgast durchgeführt. Die Resultate der Belichtungen sind in Tabelle 2.20 zusammengefaßt.

Das bei den unsymmetrischen Sulfoxiden entstehende Methan wurde nicht in die Tabelle aufgenommen, weil es in so geringem Ausmaß entstand, daß eine im spektroskopisch reinem Acetonitril vorhandene Substanz störte, die im Gaschromatogramm an gleicher Stelle einen Peak erzeugte.

Bei Belichtung in Sauerstoffatmosphäre verringert sich die Alkanausbeute wie erwartet. Die Abnahme beträgt durchschnittlich etwa 90 % der bei Belichtung entgaster Lösungen entstandenen Alkanmenge.

Völlig anders ist dagegen das Verhalten der Alkene. Wenn man die Sulfoxide nach steigendem Substitutionsgrad am α -C-Atom ordnet, so ergibt sich bei unsymmetrischen Sulfoxiden die stärkste Abnahme der Alkenmenge unter Sauerstoffeinfluß beim IPMSO, während sie bei EMSO verhältnismäßig wenig abnimmt und bei TBMSO sehr stark zunimmt.

Etwa gleichsinnig verhalten sich die symmetrischen Sulfoxide. Bei DIPSO erfolgt die geringste Zunahme der Alkenmenge, bei DESO ist sie etwas und bei DTBSO wesentlich höher.

Die Ursachen, die zu dem außergewöhnlichen Verhalten bei der Olefinbildung führen, sind bisher nicht bekannt. Belichtungen von DMSO in Gegenwart von Sauerstoff wurden schon einmal durchgeführt (Lit. 84), die Analytik der Produkte war jedoch nur unvollständig und umfaßte nicht die Gase. Ausgeschlossen ist die Propenbildung aus dem Sulfoxid unter Sauerstoffeinfluß im Grundzustand, da Sauerstoff-gesättigte Lösungen von TBMSO gaschromatographisch auf Kohlenwasserstoffe untersucht wurden und kein Unterschied zu Lösungen unter Stickstoff festgestellt wurde.

Eine Möglichkeit der Erklärung wäre die Bildung von Sulfoxid-Sauerstoffkomplexen (Lit. 83), die ein photochemisch anderes Verhalten als die reinen Sulfoxide haben. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde das UV-Spektrum von TBMSO (letzteres zeigt die stärksten Änderungen im Verhalten bei der Photolyse unter O_2) in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre aufgenommen.

Tabelle 2.20 Radikalabfangversuche mit Sauerstoff

Sulfoxid	c_{SO} [Mol/l]	t [min]	O_2	Alkan ¹⁾ [mMol]	Alken [mMol]	Alken Alkan ¹⁾	A %	B %
EMSO	0,115	6	-	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,208		
	0,115	6	+	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,89	-91	- 15
IPMSO	0,117	6	-	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,00		
	0,117	6	+	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	14,4	-97	- 57
TBMSO	0,113	4	-	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	2,68		
	0,113	4	+	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	72,4	-88	+213
DESO	0,115	6	-	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,354		
	0,115	6	+	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,377	-90	+ 7
DIPSO	0,120	6	-	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,25		
	0,120	6	+	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	20,6	-89	+ 2
DTBSO	0,114	4	-	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	5,00		
	0,114	4	+	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	53,3	-87	+ 42

c_{SO} : Sulfoxidkonzentration t: Belichtungsdauer ¹⁾ ohne Methan c_{O_2} : $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

A: Änderung der Alkanmenge unter Sauerstoffeinfluß B: Änderung der Alkenmenge unter Sauerstoffeinfluß

10 ml Lösung in Acetonitril Wellenlänge: 254 nm Srinivasan-Griffin-Reaktor

Das Spektrum der Sauerstoff-gesättigten Sulfoxidlösung hatte die gleiche Gestalt und Lage der Banden wie das des Sulfoxids unter Stickstoff, die Extinktionskoeffizienten waren jedoch um 40 % höher (siehe Abb. 2.36). Wurde die Sulfoxidlösung etwa 45 min dem Sauerstoff ausgesetzt, so gingen die Extinktionskoeffizienten bei erneuter Stickstoffbegasung nur unwesentlich zurück, was auf die Bildung von stark absorbierenden Oxidationsprodukten schließen läßt. Je kürzer die Einwirkungszeit des Sauerstoffs war, desto mehr gingen die Koeffizienten auf die alten Werte zurück, wenn wieder unter Stickstoff gemessen wurde. Es ist also durchaus möglich, daß Sulfoxid und Sauerstoff einen Komplex bilden, der unter Einwirkung von Licht ziemlich rasch zerstört wird. Eine Untersuchung mit ähnlichem Resultat wurde auch bei DIPSO durchgeführt, dort wurde allerdings nur bei 254 nm gemessen.

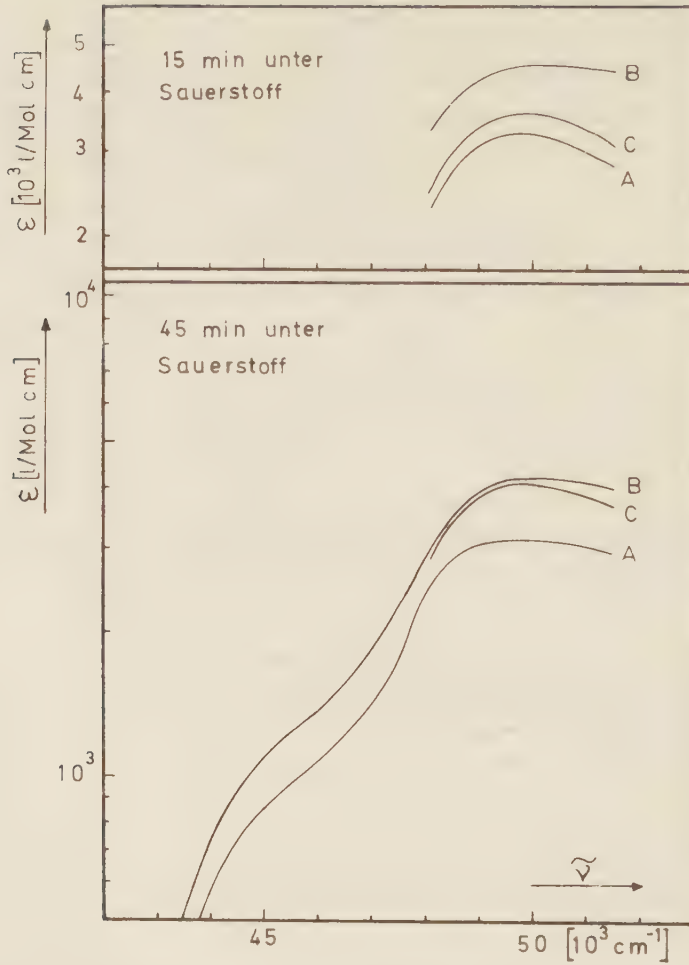


Abb. 2.36 UV TBMSO unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre
A: unter Stickstoffatmosphäre; B: unter Sauerstoffatmosphäre
C: unter Stickstoffatmosphäre nach Sauerstoffbegasung B

2.5 Vergleich von Alkyl- und Alkenyl-phenylsulfoxiden mit Dialkylsulfoxiden

2.5.1 Isopropyl-phenylsulfoxid

Der gegenüber Dialkylsulfoxiden erweiterte Chromophor von Alkyl-arylsulfoxiden gibt Anlaß zu der Frage, ob diese Sulfoxide bei Anregung ähnlich zerfallen wie Dialkylsulfoxide. Das geeignetste Objekt für diese Untersuchungen ist Isopropyl-phenylsulfoxid (IPPSO), da es mit der Isopropyl- die am genauesten untersuchte Alkylgruppe enthält.

Die UV-Spektren von IPPSO in Acetonitril und Methanol unterscheiden sich stark von denen des DIPSO oder IPMSO (Kap. 2.2.1) (siehe Abb. 2.37). Die Absorption beginnt

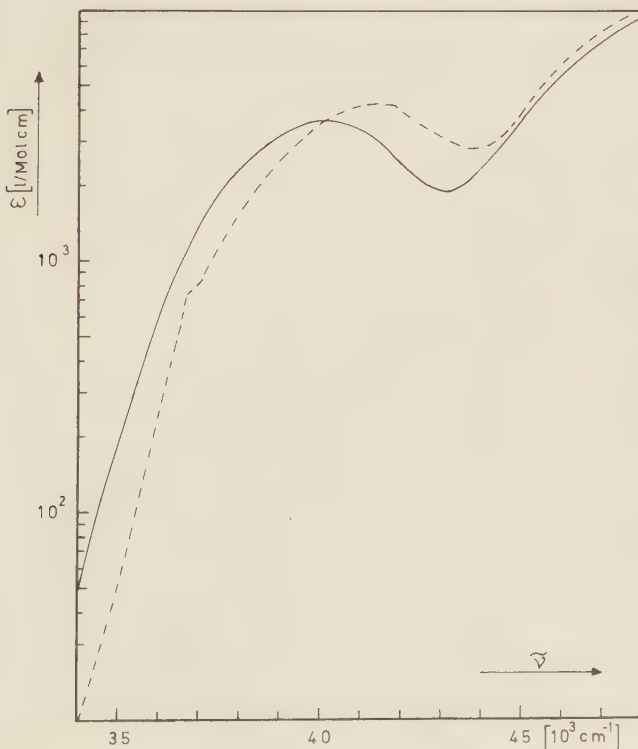


Abb. 2.37 UV-Spektrum von IPPSO in Acetonitril (—) und Methanol (----)
Zeiss Spektralphotometer DMR 10

schon bei 310 nm. In Acetonitril befindet sich bei etwa 247 nm ein Maximum, das in Methanol zu 242 nm verschoben ist, in letzterem Lösungsmittel taucht dann auch noch eine Schulter bei 272 nm auf. Die Bande bei 272 nm wird einem Benzol-ähnlichen Übergang ($^1L_b \leftarrow ^1A$) zugeschrieben, die Bande bei 242 bis 247 nm einem $n-\pi^*$ -Übergang in der Sulfinylgruppe (Lit. 11).

Der Extinktionskoeffizient bei 254 nm ist mit etwa $3 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tausendmal größer als bei den Dialkylsulfoxiden. Es mußte deswegen bei wesentlich geringeren Konzentrationen untersucht werden als bei letzteren Sulfoxiden. Werden Dialkyl- und Alkyl-arylsulfoxide bei gleichen Konzentrationen belichtet, so sind die Absorptionsverhältnisse so unterschiedlich, daß quantitative Vergleiche im Verhalten der Sulfoxide wegen der sehr unterschiedlichen Stationärkonzentration der angeregten Moleküle schwerfallen.

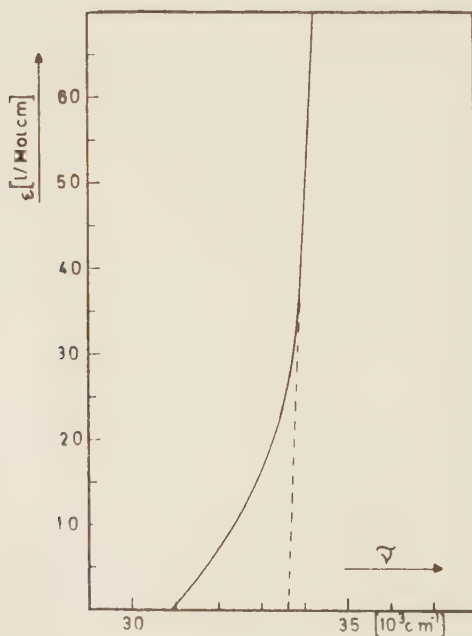


Abb. 2.38 Endabsorption von IPPSO in Acetonitril
Zeiss Spektralphotometer DMR 10

Die Energie des 0-0-Übergangs des ersten angeregten Singulett liegt mit angenähert 96 kcal/Mol (aus der Absorptionskante bestimmt (siehe Kap. 2.2.2 und Abb. 2.38)) weit unter denen der Dialkylsulfoxide. Sie stimmt mit derjenigen von p-Tolyl-methylsulfoxid (ES = 96 kcal/Mol) überein (Lit. 11). Die Multiplizität der reaktiven angeregten Spezies ist daher mit Sicherheit ein Singulett (Lit. 11).

Die nicht vollständige qualitative Analyse bei direkter Belichtung von IPPSO mit 254 nm lieferte neben Propan und Propen 2,3-Dimethylbutan, Benzol, Isopropylmercaptan (wenig), Isopropanol und Aceton. Isopropyl-phenylsulfid konnte nicht nachgewiesen werden, da es in den Gaschromatogrammen vom Lösungsmittel überdeckt wurde.

Die Quantenausbeuten von Propan, Propen und Benzol wurden entsprechend dem Verfahren, das bei DIPSO benutzt wurde (Kap. 2.3.2.3) durch Anlegen der Tangenten an die Produkt-Zeitkurven (Abb. 2.39) bestimmt. Diese wurden bei direkter Belichtung von Lösungen des Sulfoxids in Acetonitril bei 254 nm völlig analog den Kurven des DIPSO gewonnen.

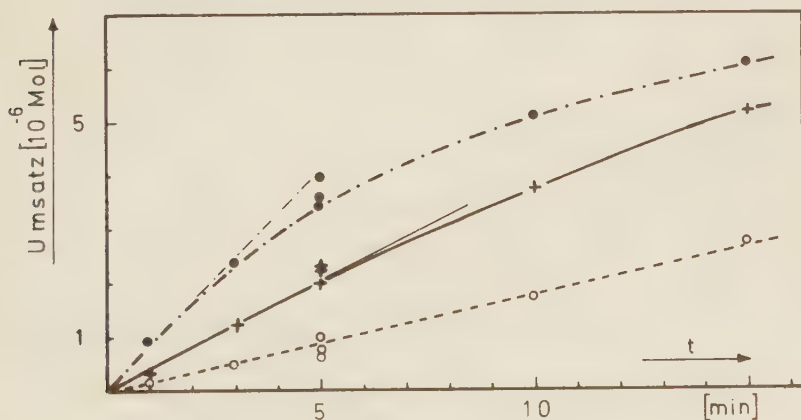


Abb. 2.39 IPPSO direkte Photolyse bei 254 nm; Zeitabhängigkeit der Photolyseprodukte (+ —) Propan, (*---) Propen, (o ---) Benzol; Tangenten dünn gezeichnet Srinivasan-Griffin-Reaktor; 10 ml Lösung in CH_3CN ; $c = 0,002 \text{ Mol/l}$

Die Quantenausbeuten betragen für Propan: 0,012; Propen: 0,023 und für Benzol: 0,005 in $2 \cdot 10^{-3}$ molarer acetonitrilischer Lösung und machen damit etwa 1/4 der beim DIPSO gefundenen Quantenausbeuten aus (Tabelle 2.9). Eine Einzelmessung ergab für 2,3-Dimethylbutan eine Quantenausbeute von 0,0007.

Die Quantenausbeute für Propan entspricht größenordnungsmäßig der für Methan (0,023), die in Lit. 11 bei Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid gefunden wird, während die für Benzol wesentlich kleiner ist als die dort für Toluol (0,017) gefundene. Wahrscheinlich wird eine C-S-Bindung leichter gespalten, wenn das C-Atom weitere Alkylreste trägt. Hierfür sprechen auch die geringen Methanquantenausbeuten bei Belichtung der unsymmetrischen Dialkylsulfoxide (Tabelle 2.9).

Wie beim DIPSO (Abb. 2.13) und DTBSO (Abb. 2.16) wird eine Zeitabhängigkeit für das Alken/Alkanverhältnis gefunden (Abb. 2.40); mit zunehmender Zeit nimmt das Propen/Propan-Verhältnis von etwa 3,0 auf einen Grenzwert bei etwa 1,0 ab.

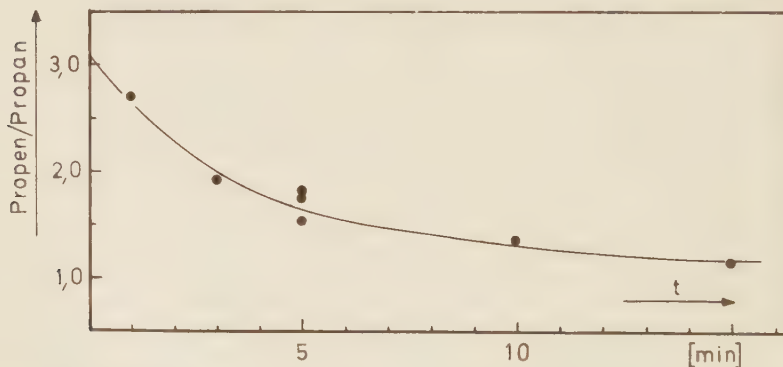


Abb. 2.40 IPPSO direkte Photolyse bei 254 nm

Zeitabhängigkeit des Propen/Propan-Verhältnisses

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 10 ml Lösung in CH_3CN ; $c = 0,002 \text{ Mol/l}$

Ein Propen/DMB-Verhältnis von 33 läßt darauf schließen, daß auch beim IPPSO der größte Teil des Propens nicht durch Disproportionierung von Isopropylradikalen entsteht.

Bei einer Belichtung von IPPSO unter Sauerstoff (siehe hierzu Kap. 2.4.5) wird erreicht, daß im Vergleich zu der entgasten Belichtung die Bildung von Propan zu fast 100%,

Benzol ca. 90 % und Propen zu etwa 55 % gelöscht wird.

Insgesamt sprechen die hier erzielten Ergebnisse dafür, daß sich IPPSO etwa so verhält, wie die anderen Sulfoxide mit Isopropylgruppen.

2.5.2 Alkenyl- und Cyclopropyl-phenylsulfoxide

In diesem Kapitel wird kurz die Photochemie von Cyclopropyl- (CPPSO), Allyl- (APSO) und cis-trans-Propenyl-phenylsulfoxid (PPSO) gestreift.

Die UV-Spektren dieser Sulfoxide ähneln in der Gestalt denen des IPPSO (siehe Tabelle 2.21).

Tabelle 2.21 UV-Spektren von Cyclopropyl-, Allyl- und cis/trans-Propenyl-phenylsulfoxid

Sulfoxid	Lösungs- mittel	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ $\cdot 10^{-3}$ [cm^{-1}]	ϵ [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
CPPSO	CH ₃ CN	244	41,0	3600
	MeOH	270	37,0 ¹⁾	490
		263	38,0 ¹⁾	840
		236	42,3	4300
APSO	CH ₃ CN	250	40,0	4400
	MeOH	272	36,7 ¹⁾	1000
		265	37,8 ¹⁾	1900
		244	41,0	4700
PPSO	CH ₃ CN	260	38,5	1700
		217	46,1	11900
	MeOH	270	37,0 ¹⁾	1150
		256	39,0 ¹⁾	1170
		222	45,1	12100

CPPSO: Cyclopropyl-phenylsulfoxid ¹⁾ Schulter

APSO: Allyl-phenylsulfoxid

PPSO: cis-trans-Propenyl-phenylsulfoxid

Die Interpretation des CPPSO-UV-Spektrums schließt sich eng an die Interpretation des IPPSO-Spektrums an; da die Spektren von APSO und PPSO fast genauso aussehen wie die des CPPSO, werden analoge Verhältnisse vorausgesetzt.

Das in Acetonitril bei 244 bis 260 nm zu findende Absorptionsmaximum mit einem Extinktionskoeffizienten von 1700 bis 4400 wird einem $n-\pi^*$ -Übergang in der Sulfinylgruppe zugeschrieben (Lit. 11). Es wird in Methanol zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Stabilisierung des Grundzustands durch Wasserstoffbrückenbildung, siehe auch Kap. 2.2.1). Durch diese Verschiebung in Methanol wird eine Schulter bei 270 nm sichtbar, die einer ($^1L_b \leftarrow ^1A$)-Anregung im Phenylrest (Lit. 11) zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung könnte aber statt dessen bei CPSO und APSO auch für die Bande bei 263 bis 265 nm getroffen werden. Bei PPSO tritt bei 217 nm in Acetonitril eine Bande auf, die in Methanol bathochrom verschoben wird. Sie hat einen Extinktionskoeffizienten von etwa 12000 und kann einem Benzol-ähnlichen ($^1L_a \leftarrow ^1A$)-Übergang zugeordnet werden. Diese Bande befindet sich bei CPPSO und APSO außerhalb des Meßbereichs.

Die qualitative Analyse der Belichtungen dieser Sulfoxide in Acetonitril mit 254 nm ergab folgende Belichtungsprodukte:

CPPSO: Cyclopropan, Cyclopropyl-phenylsulfid und -sulfon

APSO: Propen, 1,5-Hexadien (wenig), Allyl-phenylsulfid (viel), und -sulfon (viel)

PPSO: Propen, Propenyl-phenylsulfid (kein Sulfon)

Bei CPPSO und PPSO wurden keine Dimerisierungsprodukte der Alkyl- bzw. Alkenylradikale entdeckt. Offensichtlich bewirken die geringen Stationärkonzentrationen der Radikale, daß Dimerisierung nur in untergeordnetem Maße stattfinden kann. Nur das relativ stabile Allylradikal aus APSO hat zur Dimerisierung eine Chance.

Die Gase und 1,5-Hexadien wurden massenspektrometrisch entdeckt, die anderen Substanzen gaschromatographisch analysiert. Bei CPPSO wurde die Quantenausbeute der α -Spaltung durch Einzelmessungen zu $1,0 \cdot 10^{-2}$ in $4 \cdot 10^{-3}$ molarer acetoniitrilischer Lösung bestimmt. Der Wert gilt für die Spaltung der Cyclopropyl-C-S-Bindung. Diese Quantenausbeute stimmt sehr gut mit der der Propanbildung bei IPPSO überein (0,012, Kap. 2.5.1).

Eine Umlagerung dieser isomeren Alkenyl-phenylsulfoxide ineinander bei direkter Belichtung wurde nicht beobachtet.

3 Zusammenfassung

1. Bei Anregung von Dialkylsulfoxiden mit 254-nm-Strahlung (= 113 kcal/Mol) erfolgt wahrscheinlich ein $n-\pi^*$ -Übergang im S=O-Chromophor, bei dem die Elektronendichte am Sauerstoff verringert wird. Das Maximum dieses Übergangs ist als Schulter bei etwa 210 bis 220 nm in den UV-Spektren zu erkennen.
2. Neben der Desaktivierung zum Grundzustand erleiden die angeregten Sulfoxide folgende Primärprozesse:
 - a) Die homolytische Spaltung der C-S-Bindung (α -Spaltung) erfolgt mit Quantenausbeuten zwischen 0,02 (Äthyl-C-S-Bindung) und 0,045 (tert-Butyl-C-S-Bindung) unter Bildung von Alkyl- und Alkylsulfinylradikalen. Diese Quantenausbeuten sind schwach strukturabhängig: Stärkere Verzweigung der Sulfoxide in α -Stellung bewirkt höhere Quantenausbeuten. Die Quantenausbeute der Spaltung der Methyl-C-S-Bindung in Alkyl-methylsulfoxiden ist mit 0,001 praktisch vernachlässigbar.
 - b) Die β -H-Eliminierung erklärt die Bildung von Olefinen. Deren Quantenausbeuten sind mit 0,01 bei der Äthyl- und 0,2 bei der tert-Butylgruppe stärker strukturabhängig als die der α -Spaltung. Beim Übergang von den Alkyl-methyl- zu den entsprechenden Dialkylsulfoxiden wird die Olefinbildung gegenüber der α -Spaltung um etwa das Doppelte bevorzugt.
 - c) Die Disproportionierung in Sulfid und Sulfon spielt eine wesentlich geringere Rolle als die Prozesse 1) und 2). Sie macht sich erst bei hohen Konzentrationen und langen Belichtungszeiten bemerkbar.
- 3) Als Belichtungsprodukte werden bei direkter Belichtung mit 254 nm in Acetonitril analysiert: die den Alkylgruppen entsprechenden Alkane und Alkene und in Spuren die Dimerisierungsprodukte der Alkylradikale. Weiterhin findet man: Mercaptane, Alkohole, Aldehyde oder Ketone, Sulfide, Disulfide, Thiol-sulfinsäure- und Thiol-sulfonsäureester, Sulfone und Sulfonsäuren.
- 4) Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Quantenausbeuten des Alkens und Alkans von der Belichtungszeit und der Sulfoxidkonzentration beim Di-isopropylsulfoxid (DIPSO) führt zu dem Ergebnis, daß DIPSO aus zwei elektronisch angeregten Zuständen zerfällt. Der eine Zustand wird als monomeres, angeregtes Sulfoxid be-

schrieben, das unter α -Spaltung und Olefinbildung zerfällt, der andere ist entweder ein angeregtes dimeres Sulfoxid oder ein Excimer des Sulfoxids. Aus diesem Zustand erfolgt Olefinbildung und Disproportionierung. Es wird nachgewiesen, daß die Bildung des Propens bei DIPSO-Belichtungen ohne das Auftreten freier Radikale geschehen muß. Zur Erklärung der Beobachtungen werden cyclische Übergangszustände zu Hilfe genommen.

- 5) Durch Deuterierungsversuche wird nachgewiesen, daß die (in CH_3CN gelösten) Dialkylsulfoxide Radikalangriffen gegenüber weniger stabil sind als bisher angenommen wurde. Die H-Abstraktion vom Sulfoxid beträgt von 32 % beim Dimethylsulfoxid bis 70 % beim DIPSO. Die Folgereaktion des nach H-Abstraktion vom DIPSO zurückbleibenden Radikals kann weitgehend aufgeklärt werden.
- 6) Die Annahme, daß die bei der α -Spaltung entstehenden Primärradikale als eine Folge-reaktion Sulfenester bilden, die dann weiter zerfallen, wird durch die Resultate der Photolyse des Propansulfensäure-(2)-isopropylesters gestützt.
- 7) Durch Messung der Fluoreszenzlöschkonstanten werden die Energien des 0-0-Übergangs des untersten angeregten Singulett der Sulfoxide bestimmt. Sie liegen zwischen 112 kcal/Mol (Di-tert-butylsulfoxid) und 115 kcal/Mol (Dimethylsulfoxid). Durch Kombination der Ergebnisse der Fluoreszenzlöschungen und sensibilisierter Belichtungen wird festgestellt, daß DIPSO aus diesem Singulett heraus zerfällt.
- 8) Belichtungen der Sulfoxide in Sauerstoffatmosphäre und spektroskopische Untersuchungen geben Anlaß zu der Vermutung, daß Sulfoxid-Sauerstoffkomplexe belichtet werden.
- 9) Orientierende Versuche zur Photolyse von Isopropyl-phenylsulfoxid zeigen, daß es sich bei Belichtung mit 254 nm weitgehend wie andere Sulfoxide mit Isopropylgruppen verhält. Die Quantenausbeute der Alkyl-C-S-Bindungsspaltung beträgt 0,01, die der Spaltung der Phenyl-C-S-Bindung 0,005.
- 10) Belichtungen von strukturisomeren Alkenyl- und Cyclopropyl-phenylsulfoxiden führen nicht zu Umlagerungen der Sulfoxide ineinander. Gefunden werden die den Alkenyl- bzw. Alkylradikalen entsprechenden Alkene und Alkane.

4 Experimenteller Teil

4.1 Darstellung oder Herkunft der benötigten Chemikalien

Soweit die benötigten Chemikalien hergestellt werden mußten, gelang dies nach Literaturvorschriften oder analog zu solchen.

4.1.1 Sulfide

Die Sulfide wurden einerseits als Vergleichssubstanzen (siehe Kap. 4.3.3.2) und andererseits als Vorstufen für die Sulfoxide benötigt.

Äthyl-, Isopropyl-, tert-Butyl- und Isoamyl-methylsulfid wurden nach der bei Lit. 87 angegebenen Vorschrift aus den Alkylmercaptiden und Methyljodid hergestellt. Entgegen der Literaturvorschrift wurde grundsätzlich über 12 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Diäthyl-, Di-isopropyl- und Di-tert-butylsulfid waren käuflich (Firmen Merck, EGA).

Isopropyl-phenylsulfid wurde analog Lit. 87 durch Umsetzung von Kalium-thiophenolat mit Isopropylbromid gewonnen. Im Unterschied zur Literaturvorschrift wurde 60 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Cyclopropyl-phenylsulfid wurde nach Lit. 88 durch Cyclisierung von γ -Chlor-propyl-phenylsulfid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Vorstufe wurde nach dem in Lit. 89 angegebenen Verfahren gewonnen.

Allyl-phenylsulfid wurde mit dem bei Lit. 90 angegebenen Verfahren in guten Ausbeuten (86 %) erhalten.

Aus diesem konnte durch Isomerisierung mit Natriumäthylat (Lit. 91) in fast quantitativer Ausbeute das cis-trans-Propenyl-phenylsulfid gewonnen werden.

4.1.2 Sulfoxide

Die Sulfoxide wurden bis auf DMSO (das gekauft und destilliert wurde) durch die Oxidation der entsprechenden Sulfide gewonnen. Die Darstellung von DESO und DIPSO erfolgte zunächst durch Umsetzung der Sulfide mit Natriummetaperjodat (Lit. 92). Nachdem sich herausstellte, daß die Oxidation mit 30 % H_2O_2 ein genauso reines Produkt lieferte, wurde nur noch mit Wasserstoffperoxid gearbeitet, zuerst mit Eisessig (Lit. 93) und Aceton

als Lösungsmittel und zuletzt ohne Solvens (modifiziert nach Lit. 94). Nach der letzten Methode wurden auch EMSO, IPMSO und DTBSO hergestellt.

Da sich letztere Methode am besten bewährt hat, wird sie hier genauer beschrieben.

Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden (Lit. 94 modifiziert)



In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Magnetrührer werden 0,25 Mol Sulfoxid vorgelegt und mit Eis/Kochsalz-Mischung auf 0 bis -5°C gekühlt. 0,25 Mol (= 28,3 g) 30 % Wasserstoffperoxid werden unter starkem Rühren so zutropft, daß die Temperatur um 0°C bleibt und etwa ein Tropfen pro Minute zudosiert wird. Nach beendetem Zutropfen wird unter langsamen Auftauen des Kältebades ein bis drei Tage gerührt. Wenn die Prüfung auf H₂O₂ mit Jod-Stärke-Papier nur noch eine schwach positive Reaktion zeigt, werden letzte Reste mit einigen Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von NaHSO₃ vernichtet.

Von der wäßrigen Lösung des Sulfoxids wird mittels Wasserdampfdestillation das flüchtigere Sulfid entfernt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid ausgeschüttelt; im Falle der leicht löslichen Sulfoxide EMSO, IPMSO und DESO erbringt die kontinuierliche Extraktion mit Methylenchlorid im Schwerflüssigkeitsperforator wesentlich höhere Ausbeuten. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Abrotieren des Lösungsmittels wird im Ölpumpenvakuum unter Stickstoff destilliert.

Nach dieser Vorschrift wurde auch IPPSO dargestellt, in diesem Falle wurde jedoch das Sulfid in Aceton gelöst vorgelegt (etwa zweimolar).

Für DTBSO wurde die Darstellung nach Lit. 93 gewählt. Zur Reinigung wurde DTBSO über eine Kieselgelsäule laufen gelassen. Die Höhe der Säule betrug 7 cm, der Durchmesser 4 cm, Laufmittel war Methylenchlorid. Die Säule wurde mit etwa 4 g Sulfoxid beladen.

Da Sulfid und Sulfon unter diesen Bedingungen wandern, während das Sulfoxid nur minimal mitgeschleppt wird, wurde nach Auffangen von etwa 600 ml Eluat das Sulfoxid mit Methanol rausgewaschen. Nach anschließender Sublimation wurde ein Sulfid- und Sulfon-freies Produkt erhalten.

CPPSO, APSO und cis-trans-PPSO wurden nach der unveränderten Vorschrift aus Lit. 92 dargestellt.

Die Reinheit der Sulfoxide wurde zuerst mit Dünnschichtchromatographie geprüft. Bei den Sulfoxiden mit Phenylgruppen wurden Kieselgelplatten mit Methylenchlorid als Laufmittel verwendet. Sulfid, Sulfon und Sulfoxid (Ordnung nach sinkenden R_F -Werten) konnten unter der UV-Lampe erkannt werden, da sie die Fluoreszenz des dem Kieselgel zugesetzten Fluoreszenzindikators löschten.

Die Dünnschichtchromatogramme der Dialkylsulfoxide wurden auf durchscheinenden Kieselgel-Polygramfolien ohne Fluoreszenzindikator (Macherey-Nagel u. Co) in Methylenchlorid angefertigt. Die Entwicklung erfolgte mit einer einprozentigen benzolischen Lösung von Chloranil (Lit. 95). Die Farben der entwickelten Flecken entsprachen durchweg den in der Literatur angegebenen.

Später wurden die Reinheitsprüfungen bis auf DTBSO nur noch gaschromatographisch durchgeführt (1 m Glassäule 5 % Carbowax 20M auf Chromosorb P). Die Reinheit der Dialkylsulfoxide lag zwischen 99,5 und 99,9 %. Die Verunreinigungen bestanden zum größten Teil aus Sulfiden und Sulfonen, die selbst bei schonendster Destillation in allen Fraktionen (bis auf den Vorlauf) in etwa gleichen Konzentrationen vorhanden waren. Mit Säulenchromatographie (Kieselgelsäule) und präparativer Gaschromatographie (2 m Glassäule Silicon DC 20) konnten die Ergebnisse nicht wesentlich verbessert werden. Die Zersetzung der Sulfoxide im präparativen Gaschromatographen wurde vermutlich durch die heißen Metalloberflächen verursacht. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, ein Allglassystem zu verwenden.

4.1.3 Analytische Vergleichssubstanzen

Die Gase Methan, Äthan, Äthen, Propan und Propen waren käuflich (Merck), ebenso die Gase Isobutan und Isobuten (Messer Griesheim, Linde).

Äthyl-, Isopropyl- und tert-Butylmercaptan sowie 2,3-Dimethylbutan wurden von Merck bezogen.

Methylmercaptan wurde durch Hydrolyse von S-Methyl-thioharnstoffsulfat gewonnen (Lit. 101, 102).

Die symmetrischen Disulfide Me_2S_2 , Et_2S_2 , iPr_2S_2 und tBu_2S_2 waren bei den Firmen Merck und EGA erhältlich.

Die Darstellung von Äthyl-methyldisulfid gelang durch Umsetzung von Methylsulphenylchlorid mit Äthylmercaptan (Lit. 96, 97).

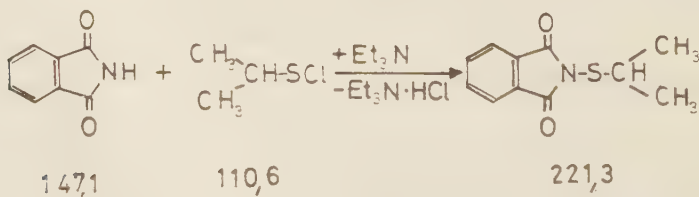
Propan-thiolsulfinsäure-(2)-isopropylester, 2-Methyl-propan-thiolsulfinsäure-(2)-tert-butylester und Propanthiolsulfonsäure-(2)-isopropylester wurden nach Lit. 7b durch Oxidation der entsprechenden symmetrischen Disulfide mit H_2O_2 dargestellt.

Die Oxidation der Sulfide zu den Sulfonen erfolgte generell mit 30 % H_2O_2 : für die Di-alkylsulfone außer Di-tert-butylsulfon nach Lit. 26, für Di-tert-butylsulfon nach Lit. 93, für Cyclopropyl- und cis-trans-Propenyl-phenylsulfon nach Lit. 103 und für Allyl-phenylsulfon nach Lit. 104.

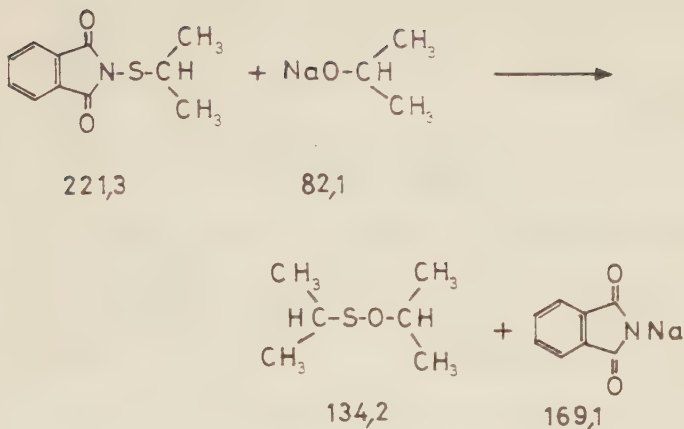
Methansulfonsäure war käuflich (Merck), Äthansulfonsäure wurde durch Umsetzung von Äthansulfonylchlorid mit Äthanol (Lit. 98) hergestellt, Propansulfonsäure-(2) durch Reaktion von Isopropylbromid mit Natriumsulfit (Lit. 99) und 2-Methyl-propansulfonsäure-(2) durch Oxidation von tert-Butylmercaptan mit Kaliumpermanganat (Lit. 100).

4.1.4 Sonstige Chemikalien und Lösungsmittel

Propansulfonsäure-(2)-isopropylester konnte auf folgendem Wege gewonnen werden: Analog Lit. 105 wurde aus Isopropylsulphenylchlorid und Phthalimid das N-(isopropylthio)-phthalimid dargestellt.



Die Umsetzung des N-(isopropylthio)-phthalimids mit Natrium-isopropylat führte zum gewünschten Sulfenester:



Hierzu wurde die Vorschrift der Lit. 106 modifiziert. Dort wurde Isopropanol als Lösungsmittel gewählt. Da die Autoren das Solvens destillativ nicht vom Ester trennen konnten, wurde bei dieser Arbeit absoluter Äther als Lösungsmittel gewählt und ein Zweiphasensystem in Kauf genommen. Da bei der Belichtung des Esters Isopropanol als Belichtungsprodukt erwartet wurde, ist auch eine geringe Verunreinigung mit diesem Alkohol störend. Deshalb wurde praktisch Isopropanol-freies Na-isopropylat verwendet, das nach Lit. 107 hergestellt wurde.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil, N₂-Einleiter, durch den mit KOH-Plätzchen getrockneter Stickstoff geleitet wird, und Tropftrichter wird eine Suspension von 2,58 g (0,031 Mol) Na-isopropylat in 100 ml abs. Äther vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Eine Lösung von 6,96 g (0,031 Mol) N-(isopropylthio)-phthalimid in 100 ml abs. Äther wird innerhalb von 1,5 h zugetropft. Der Kolben wird mit Aluminiumfolie gegen intensive Lichteinwirkung geschützt. Nach beendetem Zutropfen wird noch eine halbe Stunde bei 40-50°C Badtemperatur unter Rückfluß gekocht. Dabei hellt sich die Suspension deutlich auf.

Vom Niederschlag wird unter Stickstoff abgefrittet und mit 30 ml abs. Äther nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer unter Stickstoff eingeeengt.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 71 %. Es enthält neben dem Ester und Äther laut Gaschromatogramm noch Di-isopropyldisulfid und Propanthiolsulfonsäure-(2)-isopropylester.

Bei Kugelrohrdestillation im Wasserstrahlvakuum (Sdp. 35°C , 12 Torr) werden etwa 600 mg (4,5 mMol) Ester (14 %) gewonnen.

Bei der starken Zersetzung während der Destillation wurden ebenfalls Disulfid und Thiol-sulfonat gebildet.

Daten des Propansulfensäure-(2)-isopropylesters:

IR: 737 (m), 848 (s), 931 (s), 1114 (s), 1243 (m), 1372 (s), 1460 (m) cm^{-1}

NMR: $\tau = 8,85$ Dublett ($J = 6,2$ Hz) Methylprotonen

$\tau = 6,4$ 2 überlagerte Heptetts ($J = 6,2$ Hz) 2 Methinprotonen
(ohne Lösungsmittel)

UV: eine Bande bei 264 nm ($\epsilon = 63$) in CH_3CN und Methanol

MS: siehe Abb. 4.1

Das Massenspektrum (70 eV) gleicht fast bis in die Einzelheiten dem des DIPSO Kap. 2.3.1.2 Abb. 2.8.

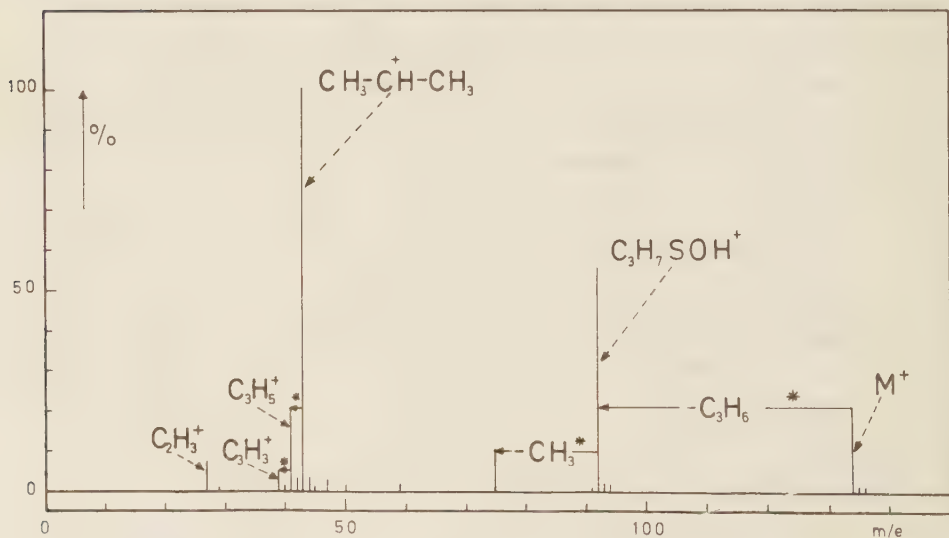


Abb. 4.1 Massenspektrum vom Propansulfensäure-(2)-isopropylester
Elektronenanregungsenergie 70 eV

Analyse:	C	H
ber. %	53,68	10,51
gef. %	53,78	10,47

Dieser Ester wurde schon einmal aus Isopropylsulfenylchlorid und einer äquimolaren Menge Isopropanol in Gegenwart von Pyridin hergestellt. Die Ausbeute war aber minimal (Lit. 7b).

Die Darstellung von Azoisopropan gelang mit guten Ausbeuten nach Lit. 108 durch Oxidation des 1,2-Di-isopropylhydrazins mit Quecksilberoxid.

n-Tributyl-zinnhydrid wurde durch Reduktion von n-Tributyl-zinnchlorid mit Lithiumalanat gewonnen (Lit. 109).

Die bei den Photolysen benutzten Lösungsmittel Acetonitril und Dioxan, sowie die Sensibilisatoren Benzol und Aceton waren optisch maximal durchlässig (UVASOL) und wurden von der Firma Merck bezogen. Die Sensibilisatoren Durol (puriss.) und Naphthalin (Goldmarke) waren in ausreichender Reinheit bei den Firmen Fluka und EGA erhältlich. Benzophenon und Triphenylen wurden umkristallisiert, bis ein konstanter Schmelzbereich erreicht war.

Der Standard n-Heptanol für die Gaschromatographie wurde bei der Firma Merck bezogen, ebenso Hexadeutero-dimethylsulfoxid (99,5 %). Trideuteroacetonitril (99 %) stammte von Merck Sharp & Dohme.

4.2 Physikalische Methoden

Die Infrarotspektren wurden mit einem NaCl-Spektrometer 137 der Firma Perkin-Elmer angefertigt. Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten gemessen. Ultravioletspektren wurden an einem Zeiss DMR 10 Spektralphotometer aufgenommen. Die Bestimmung der UV-Spektren unter Sauerstoff und Stickstoff wurden an einem Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiss durchgeführt. Die Begasung erfolgte durch eine Metallkapillare, die durch den Deckel in einer Ecke der Küvette bis zum Boden geführt wurde.

Die Massenspektren wurden an einem AEI MS 902 Massenspektrometer mit Elektronenstoßionenquelle aufgenommen, deren Temperatur bei diesen Messungen zwischen 60 und 80°C gehalten wurde. Die Elektronenanregungsenergie betrug 70 eV.

Die Massenspektren der Gasgemische, die bei den Deuterierungsversuchen von den belichteten Lösungen abgepumpt wurden, konnten nur durch die Residuenmethode, also das Abziehen der Massenspektren der Einzelgase (Lit. 110) entschlüsselt werden. Hierbei ergaben sich folgende Schwierigkeiten:

- 1) Das zur Verfügung stehende Massenspektrometer arbeitete nicht mit genügender Konstanz. Kurz hintereinander aufgenommene Massenspektren der gleichen Substanz unterschieden sich in der relativen Intensität der Peaks um bis zu zehn Prozent.
- 2) Der Gesamtdruck (Meß- oder Einlaßdruck) war nicht sehr genau bestimmbar, wurde aber während der Messungen konstant gehalten.
- 3) Die photographisch aufgenommenen Massenspektren ließen sich nur relativ ungenau zahlenmäßig auswerten.
- 4) Die Empfindlichkeit keines der deuterierten Gase (bis auf 2d-Propan) stand zur Verfügung, so daß die Empfindlichkeiten der undeuterierten Gase zu Grunde gelegt werden mußten.
- 5) Die Gase hatten oft recht große Luftbeimengungen, die sich durch die Undichtigkeit der Gaspumpe (Toeplerpumpe) ergaben. Dies bewirkte, daß der Peak mit $m/e = 28$ (und 32) nicht ausgewertet werden konnte, was speziell bei den DESO-Belichtungen wichtig gewesen wäre (Äthan).

Da von vorn herein nur Relativwerte zu erzielen waren, wurde darauf verzichtet, die Massenspektren auf 100 % für den Hauptpeak zu normieren. Es wurden statt dessen alle zu vergleichenden Spektren auf die gleiche Höhe des Basispeaks umgerechnet.

Um trotz dieser Schwierigkeiten zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen, wurden pro Messung bis zu zehn Gleichungssysteme aufgestellt (bei denen die Anzahl der Unbekannten gleich der Anzahl der Komponenten des Gasgemischs war). Aus den Mittelungen der Ergebnisse dieser Gleichungen erhält man für die Komponenten des Gases A, B, C, . . . die Relativwerte a, b, c,

Mit Hilfe der Gleichungen

$$x_A = \frac{a}{s_A \cdot P}, \quad x_B = \frac{b}{s_B \cdot P}, \quad x_C = \frac{c}{s_C \cdot P}, \quad \dots \quad (110)$$

a, b, c = unkorrigierte Mengenverhältnisse der Gase A, B, C zur Gesamtgasmenge

x_A, x_B, x_C = Molenbrüche

s_A, s_B, s_C = Empfindlichkeiten (Lit. 114)

P = Gesamt- oder Einlaßdruck (bei diesen Versuchen konstant)

wurden die in Tabelle 2.14 befindlichen Werte berechnet.

Die Fluoreszenzlösungen wurden an einem Zeiss Spektralphotometer ZFM 4 C durchgeführt. Die Sulfoxide wurden in 5 ml-Meßkölbchen eingewogen, mit der jeweils gleichen Menge einer Sensibilisatorlösung in Acetonitril versetzt und mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt. Die Wellenlänge des Erregerlichtes wurde mit dem Monochromator auf das Absorptionsmaximum des Sensibilisators eingestellt, mit dem Empfängermonochromator wurde das Licht des Emissionsmaximums des Sensibilisators herausgefiltert und zum Empfänger geleitet. Das Fluoreszenzlicht wurde senkrecht zur einfallenden Strahlung gemessen.

Der Quotient Φ_f^0 / Φ_f war gleich dem Verhältnis der am Empfänger abgelesenen Ausschläge der reinen Sensibilisatorlösung zur Sensibilisator-Sulfoxidmischung.

4.3 Arbeitsmethoden bei Belichtungen

4.3.1 Vorbereiten der Proben

Die Belichtungen für Kinetiken wurden in runden Quarzküvetten durchgeführt, deren Außendurchmesser etwa 2 cm und deren Innendurchmesser etwa 1,7 cm betrugen. Um Quecksilber-sensibilisierte Reaktionen auszuschließen, wurden alle bei den Belichtungen benutzten Kolben und Hähne vor der Belichtung gründlich mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

Da einerseits Sauerstoff angeregte Zustände löschen oder mit entstehenden Radikalen reagieren kann und andererseits schon vorhandene Gase entfernt werden sollten, mußten die Lösungen vollständig entgast werden.

Dazu wurde die in Abb. 4.2 gezeichnete Photolyseapparatur benutzt, die aus zwei Hähnen H_1 , H_2 , einem 50-ml-Dreihalskolben und der Quarzküvette Q bestand.

Die Belichtungslösung wurde im Dreihalskolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Bei geöffneten Hähnen wurde die gesamte Apparatur evakuiert, zuerst mit einer Rotationspumpe (VacuuBrand RE 3) auf etwa 10^{-2} Torr und dann mit einer Öldiffusionspumpe auf 10^{-3} Torr. Als Vakuummeßgerät stand dabei ein Heraeus Autovac 3294 D Vakuummeter zur Verfügung.

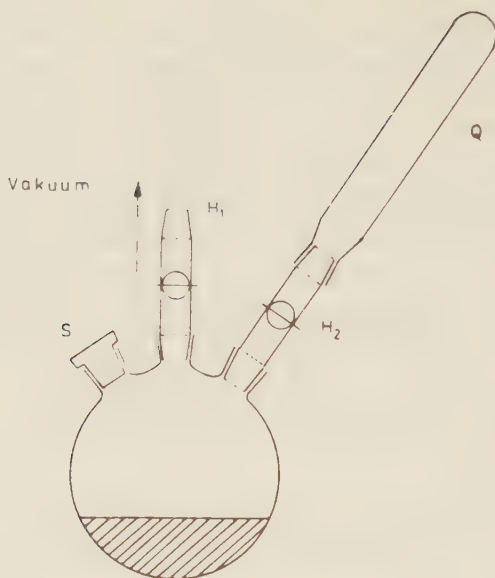


Abb. 4.2 Photolyseapparat ohne Kühlung

Nach Schließen von H_1 und H_2 wurde die Lösung aufgetaut und erneut eingefroren. Durch Öffnen von H_1 wurde das aus der Lösung entwichene Restgas abgepumpt. Dieser Prozeß wurde so lange wiederholt, bis am Vakuummeter beim Öffnen von H_1 kein Ausschlag mehr zu registrieren war.

Nach Schließen von H_1 und Auftauen der Lösung wurde die Photolyseapparat von der Pumpenanlage abgenommen, so gedreht, daß die Küvette Q nach unten zeigt und nach Öffnen von H_2 die Belichtungslösung unter ihrem eigenen Dampfdruck in die Küvette gepreßt wird. Die Belichtung erfolgte dann bei geschlossenem Hahn H_2 .

Falls Sättigung mit Sauerstoff nötig war, wurde die Apparatur wie folgt modifiziert:

Statt eines Glasstopfens befand sich ein weiterer Hahn H_3 mit aufgesetztem Gasballon auf dem 3. Hals S des Kolbens. Nach Entgasen und Auftauen der Lösung, in der sich von vornherein ein Magnetührstäbchen befand, wurde H_3 geöffnet und eine Stunde gerührt (H_1 und H_2 sind geschlossen). Nach Schließen von H_3 wurde die Lösung in die Küvette laufen gelassen.

Im Falle präparativer oder mehrständiger Belichtungen wurde die in Abb. 4.3 zu sehende Belichtungsapparatur mit Kühlfinger eingesetzt. Das eigentliche Belichtungsgefäß war aus Quarz gefertigt.

4.3.2 Durchführung der Belichtungen

Für die Belichtungen stand ein photochemischer Reaktor Rayonet RPR 100 nach Srinivasan Griffin der Firma Southern New England Ultraviolet Company zur Verfügung. Er war mit 16 kreisförmig angeordneten Quecksilber-Niederdrucklampen aus Vycor ausgerüstet, die das praktisch monochromatische Licht der Quecksilber-Resonanzlinie (254 nm) ausstrahlten.

Für Belichtungen bei 300 nm standen Röhren zur Verfügung, deren Emissionsmaximum durch einen Fluoreszenzleuchtstoff in den angegebenen Bereich verschoben wurde. In diesem Fall wurden Küvetten aus Pyrex benutzt; sie haben den Vorteil, daß sie für das Restlicht unter 290 nm undurchlässig sind.

Die Belichtungsgefäße wurden in der Mitte des Reaktors aufgehängt. Durch einen Ventilator am Boden wurde ein Luftstrom erzeugt, der die Temperatur der Belichtungslösung bei 35-40°C hielt.

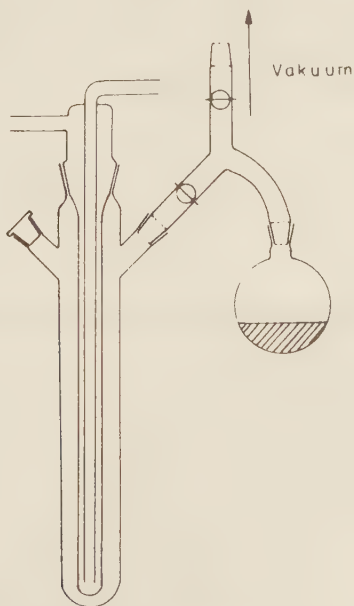


Abb. 4.3 Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger

4.3.3 Aufarbeitung der belichteten Proben

4.3.3.1 Gasanalytik

Die Isolierung der bei den Belichtungen entstandenen Gase geschah nur in Sonderfällen wie z.B. bei den Deuterierungsversuchen. Sie wurde an einer Apparatur zur quantitativen Gasbestimmung durchgeführt (Abb. 4.4).

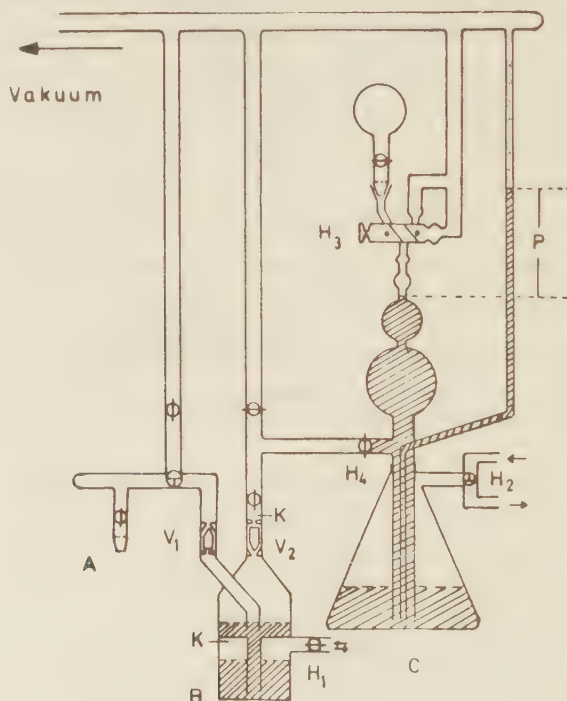


Abb. 4.4 Vakuumapparatur zur Gasmessung

Arbeitsweise:

Die Küvette Q wird mit Hahn von der Photolyseapparatur abgenommen, bei A befestigt und die Probe eingefroren. Da die zu bestimmenden Gase bei -196°C nicht flüchtig sind, muß Aceton/Trockeneis genommen werden. Nach Evakuierung der gesamten Apparatur wird die Toepfepumpe (B) in Betrieb genommen. Hierbei handelt es sich um eine Kolbenpumpe, deren Kolben aus Quecksilber besteht. Durch Heben und Senken dieses Kolbens wird das Gas portionsweise von A nach C befördert.

Die Kolbenbewegung wird durch abwechselndes Evakuieren und Belüften des unteren Teils der Pumpe über Hahn H_1 bewirkt. Die Steuerung des Kolbenhubs erfolgt über ein Relais, das Magnetventile schaltet, wenn der Quecksilberspiegel die eingeschmolzenen Platinkontakte K berührt. Bei Erreichen des oberen Kontaktes wird automatisch das Belüftungsventil geschlossen und über ein weiteres Magnetventil eine Leybold Minipumpe an H_1 angeschlossen, die den belüfteten Teil wieder evakuiert und den Quecksilberspiegel wieder sinken läßt. Bei Erreichen des unteren Kontaktes wird der Vorgang umgekehrt. Ein Rückschlagventil kurz unterhalb des oberen Kontaktes verhindert, daß das Gas von C wieder in die Pumpe zurückströmt.

Wenn das Gas nach mehreren Einfrier-Abpump-Auftau-Prozessen möglichst vollständig in die Meßapparatur C (Saunders-Taylor-Apparatur) befördert worden ist, wird der Verbindungshahn H_4 geschlossen. Durch Belüften des unteren Teils der Apparatur über den Hahn H_2 läßt man das Quecksilber bis zu einer Eichmarke der vier Kugeln bekannten Inhalts steigen. Am kalibrierten Steigrohr kann der Druck des Gases abgelesen werden. Aus Volumen und Druck kann dann nach der idealen Gasgleichung die Menge des Gases berechnet werden.

Durch Öffnen von H_3 und weiteres Belüften bei H_2 kann das Gas in den Vorratsbehälter befördert werden. Wenn das Quecksilber H_3 erreicht hat, wird dieser Hahn verschlossen und durch Evakuieren über H_2 der Quecksilberspiegel wieder zum Sinken gebracht.

Diese Methode eignete sich nicht zur quantitativen Bestimmung der Gase, da bei der Einfriertemperatur von -78°C das Lösungsmittel einen zu hohen Dampfdruck hatte und mitgefördert wurde. Bei tieferen Temperaturen konnten die Gase nicht mehr abgepumpt werden.

Die normale Aufarbeitung der Belichtungen geschah folgendermaßen:

Nach beendeter Belichtung wurden in den Dreihalskolben der Photolyseapparatur in einem Wägegläschen etwa 10 mg Standard (n-Heptanol oder Mesitylen) für die Gaschromatographie der leicht- und hochsiedenden Bestandteile zugegeben. Der Schliffstopfen bei S wurde durch einen Schraubverschluß mit Gummimembran ersetzt, der Dreihalskolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren und über H_1 evakuiert (etwa 10^{-1} Torr ausreichend). Nach Schließen von H_1 wurden über die Membran mit einer Gaspritze 5 ml Standardgas (Isobuten oder Propan) bei bekannten Bedingungen zugegeben. Die Dosierung ins Vakuum hatte den Vorteil, daß auch bei eventuell vorhandenen Lecks

der Gasspritze das Gas quantitativ zudosiert wurde.

Die Belichtungslösung konnte danach in den Dreihalskolben laufen gelassen und dort eingefroren werden. Nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff wurde H_2 geschlossen, die Lösung aufgetaut, durchgeschüttelt, mit CO_2 /Aceton eingefroren und ganz kurz belüftet. Die Lösung war damit fertig zur Entnahme von Proben für die Gaschromatographie durch die Gummimembran.

Die Entnahme von Proben geschah aus der halb aufgetauten Lösung, da die Gase in der Kälte die größte Löslichkeit haben. Das letzte Einfrieren durfte nicht mit flüssigem Stickstoff geschehen, da dann beim Belüften Sauerstoff einkondensierte und beim Auftauen ein zu großer Überdruck entstehen konnte.

Zur Prüfung, ob dieses Verfahren für die Gasanalytik geeignet ist, wurde abgeschätzt, wieviel der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe in Acetonitril gelöst werden kann.

Von den Gasen Propan, Propen und Isobutan lösen sich bei Raumtemperatur und etwa 760 Torr zehn bis dreißig Volumina in einem Volumen eines organischen Lösungsmittels (Lit. 111). Diese Größenordnung muß auch die Löslichkeit des Standardgases Isobuten haben. Damit ist gesichert, daß sich 5 ml Isobuten bei Raumtemperatur und etwa 760 Torr in 10 bis 20 ml Acetonitril quantitativ lösen.

Vom niedrigstsiedenden Gas, dem Äthylen, lösen sich in einem Volumen verschieden polarer Lösungsmittel bei RT und etwa 760 Torr etwa 2 bis 3 Volumina (Lit. 112). Da bei den Belichtungen Äthylen nur in der Größenordnung 10^{-3} Mol/l = 0,02 l Gas unter Normalbedingungen pro Liter Acetonitril entsteht, löst es sich quantitativ auf.

Die Identifizierung der Gase erfolgte durch Gaschromatographie. Zur Verfügung stand ein Varian 1440 Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID). Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die Belichtungsproben wurden direkt eingespritzt auf 2-m-Säulen der Firma Perkin-Elmer, die mit Kieselgel Jo 60-100 mesh gefüllt waren. Die Ofentemperatur betrug $100^{\circ}C$, die Temperatur des Injektors $140^{\circ}C$. Bei DTBSO und TBMSO wurde eine 1m Säule gleichen Typs bei $55^{\circ}C$ Ofen- und $65^{\circ}C$ Injektortemperatur verwendet.

Die Identifizierung erfolgte durch Retentionszeitenvergleich und Mischidentifizierung, zusätzlich wurden die Gase massenspektrometrisch untersucht.

Bei quantitativen Untersuchungen wurden Isobuten oder Propan als innerer Standard zugesetzt. Die Produktmengen konnten dann nach folgender Formel aus den Daten des Gaschromatogramms berechnet werden:

$$n_x = f \cdot \frac{H_x}{H_S} \cdot n_S \quad (111)$$

n_x = Produktmenge in mMol

n_S = eingewogene Menge des Standards in mMol

f = durch Eichmessungen zu bestimmender Faktor

H_x = Gesamtretentionszeit mal Höhe der Peakfläche des Produkts

H_S = Gesamtretentionszeit mal Höhe der Peakfläche des Standards

Die Auswertung über Gesamtretentionszeit mal Höhe wurde gewählt, da die Peaks symmetrisch und scharf waren.

Folgende Werte wurden für den Faktor f bestimmt:

Produkt	Standard	Faktor
Äthan	Propan	1,99
Äthylen	Propan	1,62
Propan	Isobuten	1,25
Propen	Isobuten	1,31
2,3-Dimethylbutan	Isobuten	0,71
Isobutan	Propan	0,76
Isobuten	Propan	0,88

4.3.3.2 Analytik der weiteren Belichtungsprodukte

Die qualitative Analyse der weiteren Belichtungsprodukte wurde bis auf die Sulfonsäuren gaschromatographisch durchgeführt. Retentionszeitenvergleich und Mischidentifizierung liefern jedoch nur dann eindeutige Ergebnisse, wenn sie auf Säulen verschiedener Polarität wiederholt werden. Deshalb wurde jede Substanz auf mindestens zwei Säulen untersucht.

Es wurden folgende Säulen für die Identifizierung der nichtgasförmigen Produkte eingesetzt:

Alkohole, Aldehyde, Ketone:

1 m Polyäthylenglycol (= PG) 20M 20 % auf Chromosorb P; 2 m Sorbit; 35 m Glaskapillarsäule mit Polypropylenglycol¹⁾; 23 m Glaskapillarsäule mit PG 20M¹⁾

Mercaptane:

1 m PG 20M 20 % auf Chrom. P; 35 m Glaskapillarsäule mit Polypropylenglycol

Sulfide:

1 m PG 20M 20 % auf Chrom. P; 35 m Glaskapillarsäule mit Polypropylenglycol;
1 m Fraktonitril; 2 m Silicon DC 200; 23 m Glaskapillarsäule mit PG 20M

Disulfide:

1 m PG 20M 20 % auf Chrom. P; 23 m Glaskapillarsäule mit PG 20M

Thiolsulfinate, Thiolsulfonate, Sulfone:

1 m PG 20M 20% auf Chrom. P; 15 cm PG 4000 5 % auf Chrom P, 1 m Silicon XE 60.

Zur quantitativen Analyse der nichtgasförmigen Belichtungsprodukte bei DIPSO-Belichtungen wurde eine 1 m-Glassäule benutzt, deren Füllung aus Varaport bestand, das zu 8 % mit Polyäthylenglycol 20M belegt war, Es wurde mit Temperaturprogramm gearbeitet. Die Anfangstemperatur war 75°C, die Endtemperatur 140°C, die Heizrate betrug 4°C/min. Das Programm wurde vor dem Lösungsmittelpeak gestartet. Während der Aufzeichnung des Chromatogramms wurden Verstärkung und Schreibgeschwindigkeit mehrmals an definierten Punkten verändert. Die Injektortemperatur lag bei 135°C, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases war 25 ml/min.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß 150°C die höchste Ofentemperatur ist, bei der sich DIPSO und die zugehörigen Belichtungsprodukte im Gaschromatographen nicht thermisch zersetzen. Die höchste Ofentemperatur für quantitative Analysen wurde sicherheitshalber 10°C niedriger gewählt. Eine Ausnahme bildet der Propanthiolsulfinsäure-(2)-isopropylester, der sich unter diesen Bedingungen total zersetzt. Da er bei niedrigeren Temperaturen aber auch schon teilweise zerfällt, wurde auf eine quantitative Erfassung dieses Produkts verzichtet.

¹⁾ Diese Säulen wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. G. Schomburg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, überlassen.

Bei DTBSO lag die höchste Temperatur, bei der es im Gaschromatographen stabil ist, mit 75°C wesentlich niedriger. Die höchsten gewählten Arbeitstemperaturen waren deshalb 55°C für die Säule und 70°C für den Injektor. Da unter diesen Bedingungen die hochsiedenden Bestandteile (Thiolsulfonat, Sulfoxid, Sulfon, Thiolsulfonat) auch auf extrem kurzen Säulen (15 cm PG 4000 5 % auf Chrom, P) nur breite, verwaschene Peaks zeigten, war eine Spurenanalyse dieser Verbindungen nicht möglich.

Auch bei diesen Bedingungen zersetzte sich DTBSO noch geringfügig im Gaschromatographen. Etwa 3 bis 5 % des bei den Untersuchungen entstandenen Isobutens entstammt thermischen Prozessen, wie durch Blindversuche festgestellt wurde.

Die Produktmengen wurden nach der Formel

$$n_x = f \cdot \frac{A_x}{F_S} \cdot n_S \quad \text{bestimmt.} \quad (112)$$

n_x = Produktmenge in mMol

n_S = eingewogene Menge des Standards in mMol

f = durch Eichmessungen zu bestimmender Faktor

A_x = Peakfläche des Produkts (je nach Form des Peaks im Chromatogramm: Gesamtretentionszeit mal Höhe; Halbwertsbreite mal Höhe; planimetrierte Fläche)

F_S = planimetrierte Peakfläche des Standards

Der Standard war bei DIPSO-Belichtungen n-Heptanol, bei DTBSO-Belichtungen Mesitylen. Da die Faktoren der Produkte von den speziell gewählten Bedingungen abhängen (gewählte Verstärkung der Peaks, Schreibgeschwindigkeit, Einstellung des Planimeterarms), sind sie nicht allgemein anwendbar und werden deshalb hier nicht aufgeführt.

Zur qualitativen Analyse der Methan-, Äthan-, Propan-(2)- und 2-Methylpropan-(2)-sulfonsäure wurden die Sulfoxide über zehn Stunden bei 254 nm belichtet. Das Lösungsmittel wurde zuerst im Wasserstrahl- und dann im Ölpumpenvakuum abgezogen.

Für die Herstellung von NMR-Spektren wurde ein Teil der braunen öligen Rückstände mit D₂O geschüttelt. Die Identifizierung gelang zusätzlich über die m-Toluidinsalze der Säuren. Deren physikalische Daten wurden mit denen authentischer Proben verglichen. Zur quantitativen Bestimmung der Propansulfonsäure-(2) wurden die DIPSO-Belichtungslösungen mit CO₂-freiem destilliertem Wasser verdünnt und potentiometrisch mit

0,01n Natronlauge an einer Glaselektrode mit einem auf pH-Werte geeichten Potentiometer titriert. Es wurde stets die gesamte Titrationskurve von pH = 3 bis pH = 10 aufgenommen und aus dem Wendepunkt die Säuremenge berechnet. Wegen der geringen Mengen mußte meist die gesamte Belichtungslösung auf einmal titriert werden.

4.3.3.3 Fehlerbetrachtungen zu den quantitativen gaschromatographischen Untersuchungen

Bei den quantitativen Gasmessungen können die Fehler der Meßwerte neben den vernachlässigbaren Wägefehlern folgende Ursachen haben:

- 1) Fehler bei der Zudosierung des Standards,
- 2) Fehler bei den Belichtungen,
- 3) Fehler, die durch die Analyse der Proben bei verschiedenen Temperaturen des Lösungsmittels entstehen,
- 4) Fehler, die durch das gaschromatographische System und die Auswertung bedingt sind,
- 5) Fehler des Faktors f.

Zu 1): Die Standardgase wurden mit einer gasdichten Glasspritze zudosiert. Die Dosierung ins Vakuum garantierte eine quantitative Überführung des Gases in die belichtete Lösung. Durch wiederholte Herstellung und Analyse eines gleich zusammengesetzten Gasgemischs wurde der Dosierfehler zu etwa 5 % bestimmt.

Zu 2): Wurde eine Belichtung unter exakt gleichen Bedingungen mehrfach wiederholt, so zeigte es sich, daß das Propen/Propan-Verhältnis bis zu 10 % schwanken konnte. Die genaue Ursache dafür ist nicht bekannt, wahrscheinlich ist sie in thermischen Nebenreaktionen zu suchen.

Zu 3): Es wurde untersucht, inwieweit Temperaturerhöhung der belichteten Lösung die quantitative Gasmessung beeinträchtigt. Im Bereich von -40 bis $+15^{\circ}\text{C}$ wurde keine Veränderung der Gaszusammensetzung gefunden, selbst wenn Lösungen des leichtflüchtigen Äthylens geprüft wurden, die das Gas in Mengen enthielten, in denen es auch in den Belichtungen vorkommt.

Daraufhin wurde auf die Benutzung gekühlter Spritzen für die Gaschromatographie verzichtet und nur noch die Belichtungslösung im Vorratskolben auf -45°C gekühlt. Mit einem Thermoelement wurde festgestellt, daß die Temperatur der Spritzennadel bei nicht

zu langer Zeit zwischen Herausziehen aus der gekühlten Lösung und Einspritzen in den Gaschromatographen nicht über $+10^{\circ}\text{C}$ stieg.

Fehler bei der quantitativen Bestimmung sind also hier nicht zu suchen.

Zu 4): Wurden von einer zu analysierenden Lösung mehrere Chromatogramme angefertigt, so ergab sich für die Einzelmessung ein Fehler bis zu vier Prozent. Dieser Fehler ist einerseits durch das chromatographische System und andererseits durch Auswertungsfehler bedingt. Durch die Anfertigung von jeweils drei bis vier Chromatogrammen und Mittelung der Ergebnisse wurde dieser Fehler möglichst gering gehalten.

Zu 5): Bei den Faktoren hatte der mittlere Fehler des Mittelwerts eine Größe von etwa drei Prozent.

Nimmt man als ungünstigsten Fall an, daß sich alle Fehler addieren, so kann bei den Gasmessungen ein Fehler von 20 % entstehen. Den größten Teil dazu trägt Fehler 2) bei.

Die Fehler bei den quantitativen Bestimmungen der nichtgasförmigen Produkte setzten sich aus den gleichen Einzelfehlern zusammen, die bei den Gasmessungen eine Rolle spielen (außer Punkt 3).

Zu 1): Der Fehler bei der Zudosierung des Standards ist minimal, da die Substanz eingewogen wurde.

Zu 2): Es zeigen sich die gleichen Phänomene wie bei den Gasen.

Zu 4): Diese Fehler waren zum Teil erheblich. Sie lagen für die meisten Substanzen bei etwa 10 bis 15 %, konnten aber bei sehr geringen Mengen bis 30 % steigen. Beim Aceton lag der Fehler bei 40 % und konnte in Einzelfällen 100 % erreichen.

Die Gründe für diese hohen Fehler sind in den ungünstigen gaschromatischen Bedingungen zu suchen. Ein Gemisch von unpolaren bis stark polaren Substanzen, die sich in den Siedepunkten bis über 200°C unterschieden, mußte quantitativ untersucht werden. Aus praktischen Gründen konnten nicht mehrere Säulen genommen werden, so daß die gewählte 1 m-Glassäule mit PG 20M 8 % auf Varaport einen Kompromiß darstellt.

Peaks unterschiedlicher Form (symmetrische und solche mit starkem Tailing) folgten so dicht aufeinander, daß die Grundlinie nach dem Erscheinen des ersten Peaks nicht mehr erreicht wurde. Weil die Belichtungsprodukte in sehr geringen Mengen vorhanden waren, machten sich die Verunreinigungen bemerkbar, die schon von vorn herein in der Lösung waren. Es wurden deshalb immer vor der Belichtung Chromatogramme von der

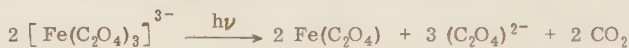
zu belichtenden Lösung angefertigt und eventuell dort vorhandene Verunreinigungen berücksichtigt. Im Falle von DIPSO-Belichtungen störten hauptsächlich Spuren von Aceton in der Ausgangslösung.

Zu 5): Der mittlere Fehler des Mittelwerts bei den Faktoren der nichtgasförmigen Belichtungsprodukte lag etwa bei zwei Prozent, fällt also bei diesen Betrachtungen nicht ins Gewicht.

Aus den erwähnten Gründen zwei und vier sind die Mengenangaben bei den nicht gasförmigen Belichtungsprodukten meist mit einem Fehler von 20 bis 30 % behaftet. Die Werte für Aceton sind wesentlich unsicherer.

4.4 Aktinometrie

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten muß die Größe des Quantenstroms I_0 vor der Küvette gemessen werden. Hierzu wurde das Eisenoxalataktinometer nach PARKER und HATCHARD (Lit. 113) benutzt, das auf folgender Reaktion basiert:



Die Quantenausbeute der Eisen(II)-Bildung soll zwischen 254 und 300 nm wellenlängenunabhängig sein und 1,24 bis 1,25 betragen. Die Eisen(II)-Ionen wurden über ihren Phenanthrolinkomplex colorimetrisch bestimmt.

Die experimentelle Durchführung der Methode ist in Lit. 45 in geraffter Form beschrieben.

Das Aktinometer wurde in den gleichen Belichtungsapparaturen und unter exakt gleichen Bedingungen wie die Sulfoxide belichtet. Das Aktinometervolumen war so groß wie das der belichteten Sulfoxidlösungen. Sämtliche Operationen mußten wegen der Empfindlichkeit des Aktinometers in abgedunkelten Räumen bei Rotlicht durchgeführt werden.

0,73698 g (1,50018 mMol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden abgewogen, in 200 ml Wasser gelöst, mit 25 ml 1n H_2SO_4 versetzt, auf 250 ml verdünnt und gemischt.

Von dieser Lösung wurden 9,5 ml (V_1) entgast und in die Küvette überführt. Darauf wurde die Küvette mit einer Hülle aus schwarzem Papier lichtdicht verpackt. Vor der Belichtung wurden die Lampen des Srinivasan-Griffin-Reaktors für eine halbe Stunde einbrennen gelassen, dann wurde für 45 Sek. bei 254 nm belichtet. Dazu wurde die licht-

dichte Hülle sehr schnell abgestreift und die Küvette in den Reaktor gehängt.

Nach erneutem Durchmischen wurde 1 ml (V_2) entnommen, im 25-ml-Meßkolben (V_3) mit 10 ml 0,1 % wäßriger Phenanthrolinlösung und 5 ml Pufferlösung (45,4 g Na-Acetat $\cdot$ 3 H_2O und 180 ml 1n H_2SO_4 auf 500 ml) versetzt und mit H_2O auf 25 ml aufgefüllt.

Nach Durchschütteln wurde eine Stunde gewartet und dann gegen eine gleichbehandelte Lösung unbelichteter Aktinometerflüssigkeit die Extinktion im UV-Gerät bei 510 nm bestimmt.

Die Anzahl der bei der Photolyse gebildeten Eisen(II)-Ionen läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{6,023 \cdot 10^{20} \cdot E \cdot V_3 \cdot V_1}{\epsilon \cdot l \cdot V_2} \quad (113)$$

E = gemessene Extinktion

V_1 = Volumen der Belichtungslösung (ml)

V_2 = Menge, die davon analysiert wurde (ml)

V_3 = Volumen, auf das verdünnt wurde (ml)

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient des Eisen-phenanthrolinkomplexes

(= $1,11 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l = Küvettendicke (cm)

Die Intensität des Lichtes, das in die Photolysezelle eintritt, wird dann mit Hilfe der folgenden Formel ermittelt:

$$I_o = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{Fe^{2+}} \cdot t \cdot (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d})} \quad (114)$$

$\Phi_{Fe^{2+}}$ = Quantenausbeute der Fe^{2+} -Bildung bei 254 nm (= 1,25)

t = Belichtungszeit (min)

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient der $Fe(III)$ -Oxalatlösung

(= $4370 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

d = Weglänge des Lichtes in der Belichtungsküvette (cm)

Als Durchschnitt des Quantenstroms kann für die vier Quarzküvetten ohne Kühlfinger (9,5 ml Belichtungslösung) folgender Wert angegeben werden:

$$\underline{I_0 = 2,03 \cdot 10^{19} \text{ qu/min} = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ E/min}} \quad (115)$$

Die Werte für die einzelnen Küvetten schwankten bis zu 5 % um diesen Mittelwert. Die Lichtintensität blieb ziemlich konstant, sie nahm bis zum Ende der Messungen etwa um den Faktor 0,9 ab.

4.5 Berechnungen zur Totalabsorption bei Rundküvetten

Bei Belichtung von Lösungen in zylindrischen Küvetten sind nicht die strengen geometrischen Bedingungen erfüllt, die Voraussetzung für die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (116)$$

I_0 = Intensität des Lichtes, das auf die Küvettenoberfläche fällt

I = Intensität des aus der Küvette wieder austretenden Lichtes

c = Konzentration der absorbierenden Spezies (Mol/l)

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

sind, vor allem, wenn noch in zylindrischen Reaktoren belichtet wird. Es ist weder senkrechter Einfall des Lichtes gegeben, noch handelt es sich um parallele Lichtstrahlen.

Für quantitative Untersuchungen ist die Totalabsorption wichtig, da alle Lichtquanten absorbiert werden und damit Quantenausbeuten berechnet werden können. Zudem findet man bei monomolekularen Folgereaktionen keine Konzentrationsabhängigkeit der Photolyseprodukte mehr, wenn Konzentrationen oberhalb der für Totalabsorption nötigen Konzentration gewählt werden.

Die Konzentration c_T , bei der grade Totalabsorption erreicht wird, läßt sich bei rechteckigen Küvetten und senkrecht einfallendem parallelen und monochromatischen Licht einfach nach

$$E = \epsilon \cdot c_T \cdot d = 2 \quad (117)$$

berechnen.

$$(E = {}^{10}\log I_0/I)$$

Wenn bei Rechteckküvetten gerade Totalabsorption (= Absorption von 99 % des einfallenden Lichtes) erreicht wird, ist die optische Weglänge d_T gleich der Küvetten Dicke d . Unter der optischen Weglänge d_T wird hier die Strecke verstanden, die ein Lichtstrahl in einer Lösung zurücklegen muß, um um 99 % in seiner Intensität geschwächt zu werden.

Es soll hier unter stark vereinfachten Annahmen untersucht werden, wie die Absorptionsverhältnisse in zylindrischen Küvetten beschaffen sind und welcher Wert für die optische Weglänge eingesetzt werden muß, damit man mit der Formel (117) auch bei zylindrischen Küvetten die Konzentration erhält, bei der gerade die Totalabsorption beginnt.

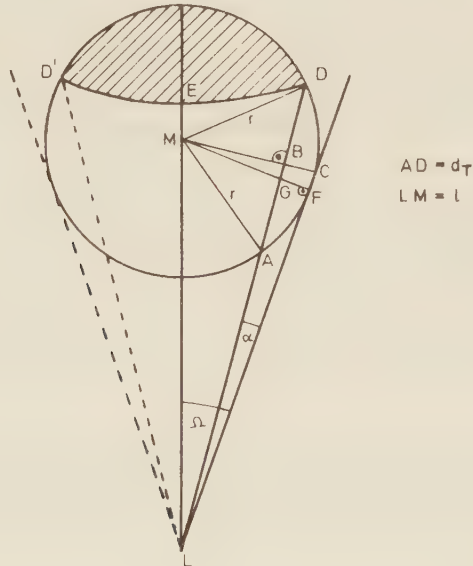


Abb. 4.5 Zur Totalabsorption bei zylindrischen Küvetten

In Abb. 4.5 ist ein Querschnitt durch die Anordnung von Küvette und Lichtquelle gezeichnet, an Hand dessen die Belichtungsverhältnisse diskutiert werden sollen.

Die Zylinderküvette erscheint von der Lichtquelle L aus, die sich im Abstand $l = LM$ vom Mittelpunkt M der Küvette befindet, unter dem Öffnungswinkel 2Ω . Die Konzentration der Lösung in der Küvette ist so gewählt, daß die optische Weglänge $d_T < 2r$ ist, da sonst in jedem Teil der Küvette ein Teil des Lichtes durchgelassen wird. Der Lichtstrahl LAD ist die eine Grenze des Bereichs, in dem Totalabsorption herrscht. Die

Lichtstrahlen, die im Winkel α auf die Küvette auftreffen, werden nur teilweise absorbiert, die Absorption nimmt zu den Randstrahlen hin ab. Die Kurve D'ED begrenzt den Teil der Küvette, in dem Dunkelheit herrscht (schraffiert).

Zunächst werden folgende Annahmen getroffen:

- 1) Totalreflexion und Lichtbrechung werden nicht berücksichtigt.
- 2) Es werden nur Lichtstrahlen berücksichtigt, die sich in der Querschnittsebene befinden.
- 3) Die Lichtquelle soll punktförmig sein.
- 4) Der Abstand der Lichtquelle von der Küvettenmitte l ist groß gegen den Radius r der Küvette.

(Bei den quantitativen Belichtungen war $r/l = 0,08$, d.h. $\Omega = 5^\circ$)

Totalabsorption liegt dann vor, wenn 99% des Lichtes absorbiert werden, das im Winkel Ω in die Küvette eintritt. Da sich das Licht nach allen Raumrichtungen gleichmäßig ausbreitet, wird die Definition hier versuchsweise modifiziert:

Totalabsorption liegt dann vor, wenn der Winkel $(\Omega - \alpha)$ 99% des Winkels Ω beträgt, d.h. wenn $\alpha/\Omega = 0,01$ ist.

Berechnet werden muß die Funktion

$$\underline{d_T = f(\alpha / \Omega)} \quad (118)$$

Da die Winkel α und Ω sehr klein sind, können ohne wesentliche Fehler der Sinus und Tangens dieser Winkel durch den Winkel im Bogenmaß ersetzt werden.

Dann gilt:

$$\alpha = GF/LF \quad (119)$$

$$\Omega = r/l \quad (120)$$

$$\text{Da} \quad LF \approx l \quad (121)$$

kann für (119) geschrieben werden:

$$\alpha = GF/l \quad (122)$$

$$\text{Damit wird} \quad \alpha/\Omega = GF/r. \quad (123)$$

Weiterhin gilt:

$$(DB)^2 + (r - BC)^2 = r^2 \quad (124)$$

Da $DB = d_T/2$ und $BC \approx GF$, wird aus (124) mit (123):

$$(d_T/2)^2 + \left(r - \frac{\alpha \cdot r}{\Omega}\right)^2 = r^2 \quad (125)$$

Für d_T erhält man dann:

$$d_T = 2r \cdot \sqrt{1 - (1 - \alpha/\Omega)^2} \quad (126)$$

Wenn der Randwinkel α , in dem keine Totalabsorption herrscht, nur 1 % von Ω ausmachen soll ($\alpha/\Omega = 0,01$), so ist die optische Weglänge

$$\underline{d_T = 0,28 r .}$$

Im Fall, daß α 13,4 % des Winkels Ω ausmacht, ist die optische Weglänge

$$\underline{d_T = r .}$$

Kehrt man zu den realen Bedingungen im Srinivasan-Griffin-Reaktor zurück, so muß als erstes berücksichtigt werden, daß die Küvette von allen Seiten gleichmäßig bestrahlt wird, da die Lampen kreisförmig um sie angeordnet sind. Im Falle, daß $\alpha/\Omega = 0,01$ ist, wird ein Hohlzylinder von der Manteldicke 0,28 r belichtet, 44,4 % des Volumens bleiben ohne Licht. Diese Belichtungsverhältnisse sind zu ungünstig, um weiter in Betracht gezogen zu werden.

Wenn α 13,4 % von Ω beträgt, ist kein Dunkelraum in der Küvette vorhanden, da $d_T = r$ ist. Daß 13,4 % des Lichtes in einen Raum fallen, in dem keine Totalabsorption herrscht, heißt nicht, daß nur 86,6 % der in die Küvette eindringenden Lichtquanten absorbiert werden.

Im Winkel α werden die Strahlen, die dem Totalabsorptionsbereich am nächsten liegen, noch zum großen Teil absorbiert. Bei den weiter draußen liegenden Randstrahlen macht sich die Reflexion bemerkbar, d.h. diese Strahlen dringen nur teilweise in die Küvette ein. Zu den Randstrahlen hin nimmt also die Intensität des in die Küvette eindringenden Lichtes stark ab. Dies bedeutet, daß die Randstrahlen bei quantitativen Untersuchungen nur unbedeutend ins Gewicht fallen.

Ein weiterer die Absorption begünstigender Effekt ist, daß das Licht vom optisch dünneren Medium (Luft) in das optisch dichtere (Küvette + Lösung) eindringt. Die Lichtstrahlen werden dann zur Küvettenachse hin gebrochen, was zur Folge hat, daß die Strahlen

in der Küvette einen längeren Weg zurücklegen, als die geometrische Abb. 4.5 vermuten läßt.

Strahlen, die außerhalb der in Abb. 4.5 gezeichneten Querschnittsebene auf die Küvette auftreffen, haben immer einen längeren Weg durch die Küvette, als die Strahlen, die ihrer senkrechten Projektion in die Querschnittsfläche entsprechen. Für diese Strahlen sind die Absorptionsverhältnisse also auch günstiger als für die in der Ebene liegenden.

Diese Betrachtung läßt den Schluß zu, daß bei einem Randwinkel α von 13,4 % von Ω weit mehr als 90 % der Lichtquanten, die in die Küvette eindringen, absorbiert werden.

Wenn also bei den hier durchgeführten Belichtungen für die Berechnung der geringsten Konzentration, bei der Totalabsorption herrscht, der Radius r der Zylinderküvette ins Lambert-Beer'sche Gesetz eingesetzt wurde, so stellt dies sicherlich eine gute Näherung dar.

Literatur

- 1 D.A. Evans und G.C. Andrews
Acc.Chem.Res. 1974 (7), 147
- 2 R.W. Hoffmann und N. Maak
Tetrahedron Letters 1976, 2237
- 3 B.M. Trost und K.K. Leung
Tetrahedron Letters 1975, 4197
- 4 T.D. Harris und V. Boekelheide
J.Org.Chem. 41, 2770 (1976)
- 5 C.R. Johnson und W.G. Phillips
J.Org.Chem. 32, 1926 (1967)
- 6 D. Martin, A. Weise und H.J. Niclas
Angew.Chem. 79, 340 (1967)
- 7 a) J.R. Shelton und K.E. Davis
Int.J.Sulfur Chem. 8, 197, 205 (1973)
b) J.R. Shelton und K.E. Davis
Int.J.Sulfur Chem. 8, 217 (1973)
- 8 D.W. Emerson, A.P. Craig und I.W. Potts, Jr.
J. Org.Chem. 32, 102 (1967)
- 9 D.N. Jones, D.R. Hill und D.A. Lewton
Tetrahedron Letters 1975, 2235
- 10 K. Mislow
Rec.Chem.Progr. 28, 217 (1967)
- 11 H.J. Braun
Diss. Univ. München 1976
- 12 R.S. Cook und G.S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 92, 2739 (1970)
- 13 A.G. Schultz und R.H. Schlessinger
Chem.Comm. 1970, 1294
- 14 A.G. Schultz und R.H. Schlessinger
Tetrahedron Letters 1973, 3605
- 15 A.G. Schultz und R.H. Schlessinger
Tetrahedron Letters 1973, 4787
- 16 R.A. Archer und B.S. Kitchell
J.Amer.Chem.Soc. 88, 3462 (1966)
- 17 I.W.J. Still, M.S. Chauhan und M.T. Thomas
Tetrahedron Letters 1973, 1311
- 18 H.U. Stracke
Diss. Ruhr-Univ. Bochum 1971

- 19 K. Gollnick und H.U. Stracke
Tetrahedron Letters 1971, 203
- 20 K. Gollnick und H.U. Stracke
Tetrahedron Letters 1971, 207
- 21 K. Gollnick und H.U. Stracke
Pure Appl.Chem. 33, 217 (1973)
- 22 A.M. Koulkes-Pujo, F. Barat, J.C. Mialocq und J. Sutton
J.Photochem. 2, 439 (1974)
- 23 K. Mislow, M. Axelrod, D.R. Rayner, H. Gotthardt,
L.M. Coyne und G.S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4958 (1965)
- 24 H. Bock und B. Solouki
Chem.Ber. 107, 2299 (1974)
- 25 H.H. Szmant in
Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry
Hrsg. A. Senning Vol. 1
Marcel Dekker, Inc. New York 1971
- 26 C.W.N. Cumper, J.F. Read und A.J. Vogel
J.Chem.Soc. 1965, 5323
- 27 C.R. Johnson
Quart.Rep.Sulfur Chem. 3, 91 (1968)
- 28 A. Bartecki
J.Mol.Struct. 19, 641 (1973)
- 29 A. Rauk und J.G. Csizmadia
Can.J.Chem. 46, 1205 (1968)
- 30 G.A. Olah, A.T. Ku und J.A. Olah
J.Org.Chem. 35, 3904 (1970)
- 31 M. Spiekermann und B. Schrader
Angew.Chem. 89, 200 (1977)
- 32 G. Gatti, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena und G. Scorrano
Chem.Comm. 1973, 251
- 33 R.L. Amey
J.Phys.Chem. 72, 3358 (1968)
- 34 W.S. McGregor
Quart.Rep.Sulfur Chem. 3, 149 (1968)
- 35 Z. Yoshida und N. Yoshida
Kogyo Kagaku Zasshi 1970, 2296
Chem.Abstr. 74, 131184p (1971)
- 36 R.H. Figueroa, E. Roig und H.H. Szmant
Spectrochim.Acta 22, 587 (1966)

- 37 U.W. Grummt, K. Niendorf und R. Paetzold
Lucr.Conf.Nat.Chim.Anal. 3rd 1971, 283
Chem.Abstr. 76, 145533e (1972)
- 38 J.F. Casteel und P.G. Sears
J.Chem.Eng.Data 19, 196 (1974)
- 39 K. Mislow, M.M. Green, P. Laur, J.T. Melillo, T. Simmons
und A.L. Ternay, Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1958 (1965)
- 40 D.M. Petković und M.S. Pavlović
Z.Phys.Chem. (Frankfurt am Main) 88, 54 (1974)
- 41 C.W.N. Cumper, J.F. Read und A.I. Vogel
J.Chem.Soc., A 1966, 239
- 42 M. Axelrod, P. Bickart, M.L. Goldstein, M.M. Green, A. Kjaer
und K. Mislow
Tetrahedron Letters 1968, 3249
- 43 A. Mangini, M. Pallotti, M. Tiecco, A. Dondoni und P. Vivarelli
Int.J.Sulfur Chem. 2A, 69 (1972)
- 44 J.S. Rosenfield
Diss.Abstr. 30, 1627-B (1970)
- 45 J.G. Calverts und J.N. Pitts, Jr.
Photochemistry
J.Wiley & Sons New York 1966
- 46 C. Walling und M.J. Gibian
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3902 (1964)
- 47 G.S. Hammond, N.J. Turro und P.A. Leermakers
J.Phys.Chem. 66, 1144 (1962)
- 48 W.G. Herkstroeter, A.A. Lamola und G.S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 86, 4537 (1964)
- 49 H. Mackle und P.A.G. O'Hare
Trans. Faraday Soc. 57, 2119 (1961)
- 50 P. Potzinger, H.U. Stracke, W. Küpper und K. Gollnick
Z. Naturforsch., A 30, 340 (1975)
- 51 R. Smakman und Th.J. De Boer
Org.Mass.Spectrom. 3, 1561 (1970)
- 52 J.H. Bowie, D.H. Williams, S.O. Lawesson, J.Ø. Madsen,
C. Nolde und G. Schroll
Tetrahedron 22, 3515 (1966)
- 53 J.A. Kerr
Chem.Rev. 66, 465 (1966)
- 54 Th. Förster in The Exciplex
Hrsg. M. Gordon und W.R. Ware
Academic Press, Inc. New York 1975

- 55 Th. Förster
Fluoreszenz Organischer Verbindungen
Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951
- 56 I. Brown und F. Smith
Aust.J.Chem. 7, 269 (1954)
- 57 P. Walden und E.J. Birr
Z. Phys.Chem. 144A, 269 (1929)
- 58 K.U. Ingold in Free Radicals Vol. I
Hrsg. J.K. Kochi
J. Wiley & Sons New York 1973
- 59 C.A. Kingsbury und D.J. Cram
J.Amer.Chem.Soc. 82, 1810 (1960)
- 60 T. Kawamura, P.J. Krusic und J.K. Kochi
Tetrahedron Letters 1972, 4075
- 61 C. Walling
Free Radicals in Solution
J. Wiley & Sons New York 1957
- 62 P. Gray, A.A. Herod und A. Jones
Chem.Rev. 71, 247 (1971)
- 63 E.S. Lewis in Isotopes in Organic Chemistry Vol. 2
Hrsg. E. Buncl und C.C. Lee
Elsevier Amsterdam 1976
- 64 R.G. Petrova und R. Kh. Freidlina
Bull.Acad.Sci, USSR Div. Chem.Sci. 1966, 1797
- 65 A. Hudson und H.A. Hussain
J.Chem.Soc., B 1969, 793
- 66 P.M. Carton, B.C. Gilbert, H.A.H. Laue, R.O.C. Norman und R.C. Sealy
J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2 1975, 1245
- 67 L.D. Fogel und C. Steel
J.Amer.Chem.Soc. 98, 4859 (1976)
- 68 R.M. Topping und N. Kharasch
J.Org.Chem. 27, 4353 (1962)
- 69 J.L. Kice und N.E. Pawlowski
J.Amer.Chem.Soc. 86, 4898 (1964)
- 70 C.M.M. da Silva Corrêa und W.A. Waters
J.Chem.Soc., C 1968, 1874
- 71 P. Koch, E. Ciuffarin und A. Fava
J.Amer.Chem.Soc. 92, 5971 (1970)
- 72 C.T. Chen und S.J. Yan
Tetrahedron Letters 1969, 3855
- 73 W.E. Savige und A. Fava
Chem.Comm. 1965, 417

- 74 E. Block und S.W. Weidman
J.Amer.Chem.Soc. 95, 5046 (1973)
- 75 J.L. Kice und J.P. Cleveland
J.Amer.Chem.Soc. 95, 109 (1973)
- 76 K. Sandros
Acta Chem.Scand. 18, 2355 (1964)
- 77 S.L. Murov
Handbook of Photochemistry
M. Dekker, Inc. New York 1973
- 78 P.K. Ludwig und C.D. Amata
J.Chem.Phys. 49, 333 (1968)
- 79 P.M. Froehlich und H.A. Morrison
J.Phys.Chem. 76, 3566 (1972)
- 80 E. Heilbronner und H. Bock
Das HMO-Modell und seine Anwendung
Verlag Chemie Weinheim 1968
- 81 K.J. Laidler
Reaction Kinetics Vol. 1
Pergamon Press Oxford 1963
- 82 E.G. Janzen, F.J. Johnston und C.L. Ayers
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1176 (1967)
- 83 H. Tsubomura und R.S. Mulliken
J.Amer.Chem.Soc. 82, 5966 (1960)
- 84 G.O. Schenck und C.H. Krauch
Chem.Ber. 96, 517 (1963)
- 85 H. Krauch und W. Kunz
Reaktionen der organischen Chemie
Hüthig Heidelberg 1966
- 86 G. Tsuchihashi
Int.J.Sulfur Chem. 7B, 185 (1972)
- 87 D.T. McAllan, T.V. Cullum, R.A. Dean und F.A. Fidler
J.Amer.Chem.Soc. 73, 3627 (1951)
- 88 W.E. Truce, K.R. Hollister, L.B. Lindy und J.E. Parr
J.Org.Chem. 33, 43 (1968)
- 89 H.E. Zimmerman und B.S. Thyagarajan
J.Amer.Chem.Soc. 82, 2505 (1960)
- 90 H. Kwart und E.R. Evans
J.Org.Chem. 31, 413 (1966)
- 91 D.S. Tarbell und M.A. McCall
J.Amer.Chem.Soc. 74, 48 (1952)
- 92 C.R. Johnson und J.E. Keiser
Org.Synth. 46, 78 (1966)

- 93 T. Cairns, G. Eglinton und D.T. Gibson
Spektrochim.Acta 20, 31 (1964)
- 94 D.S. Tarbell und C. Weaver
J.Amer.Chem.Soc. 63, 2939 (1941)
- 95 L. Fishbein und J. Fawkes
J.Chromatogr. 22, 323 (1966)
- 96 H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K. Kling
Chem.Ber. 83, 87 (1950)
- 97 H. Brintzinger und M. Langheck
Chem.Ber. 86, 557 (1953)
- 98 M. Quaedvlieg
Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Sulfonsäuren
in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie
G. Thieme Stuttgart 1955, Bd. IX Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen S. 403
- 99 S. Zuffanti
J.Amer.Chem.Soc. 62, 1044 (1940)
- 100 H. Reinboldt, F. Mott und E. Motzkus
J. Prakt.Chem. 134, 277 (1932)
- 101 P.R. Shildneck und W. Windus
Org.Synth.Col.Vol.II 411 (1957)
- 102 W. Windus und P.R. Shildneck
Org.Synth.Col.Vol.II 345 (1957)
- 103 W.E. Parham, F.D. Blake und D.R. Thessen
J.Org.Chem. 27, 2415 (1962)
- 104 H.J. Backer und N. Dost
Rec.Trav.Chim. 68, 1154 (1949)
- 105 M. Behforouz und J.E. Kerwood
J.Org.Chem. 34, 51 (1969)
- 106 D.H.R. Barton, G. Page und D.A. Widdowson
J.Chem.Soc. D 1970 1466
- 107 F. Schmidt in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie
G. Thieme Stuttgart 1963 Sauerstoffverbindungen, Bd. I Teil 2 S. 8
- 108 R. Renaud und L.C. Leitch
Can. J.Chem. 32, 545 (1954)
- 109 H.G. Kuivila und O.F. Beumel, Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1246 (1961)
- 110 H. Kienitz
Massenspektrometrie
Verlag Chemie Weinheim 1968
- 111 Beilstein
Handbuch der Organischen Chemie
J. Springer Berlin 1918, 1. Band S. 103, 124, 196

- 112 Beilstein
Handbuch der Organischen Chemie
J. Springer Berlin 1928 1. Band 1. Erg.band S. 75
- 113 C.A. Parker und C.G. Hatchard
Proc.Roy.Soc. A 235, 518 (1956)
- 114 A. Cormu und R. Massot
Compilation of Mass Spektral Data
Heyden and Son London 1966

Lebenslauf

Friedrich Steffen

24. Dez. 1944	geboren in Marienbad/Böhmen als viertes Kind des Diplomingenieurs Dr. Heinz Steffen und dessen Ehefrau Annemarie geb. Buse
April 1951 bis März 1955	Besuch der Volksschule in Duisburg-Marxloh
April 1955 bis Febr. 1964	Besuch des Leibniz-Gymnasiums (math.-naturw. Zweig) in Duisburg-Hamborn
SS 1964 und WS 1964/65	Studium der Biologie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
SS 1965	Studienfachwechsel zu Chemie
WS 1965/66	Zuweisung eines Laborplatzes an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Juli 1967	Diplom-Vorprüfung
Febr. 1970	Diplom-Hauptprüfung
April 1970 bis Sept. 1971	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians- Universität München
Okt. 1971 bis Dez. 1976	Anfertigung der vorliegenden Dissertation bei Prof. Dr. K. Gollnick am gleichen Institut
Mai 1970 bis Dez. 1971	Studentische Hilfskraft beim Chemischen Praktikum für Medizinstudenten
seit Jan. 1972	Wissenschaftlicher Angestellter Betreuung von Medizinstudenten beim Chemischen Praktikum Betreuung von Chemiestudenten beim Organischen Grundpraktikum I und II

